ORSAY
Série A. N°
N° D'ordre : 201

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

ès sciences physique

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS XI
centre d'Orsay

par

M. Dominique DEPERNET

pour obtenir

le titre de docteur-ingénieur

Sujet :

Contribution à l'étude des carbonates cycliques.

Préparations.

Obtention de carbazates et de carbamates par action de l'hydrazine et d'amines. Sens de l'ouverture.

Condensation et cyclisation de carbazates.

Soutenue: 11 Décembre **1973**

JURY : Président : M. P. FREON

Examinateurs : MM. J. NORMANT

P. MASTAGLI

THESE DE DOCTEUR-INGENIEUR

ès sciences physique

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS XI

centre d'Orsay

par

M. Dominique DEPERNET

pour obtenir

le titre de docteur-ingénieur

Sujet :

Contribution à l'étude des carbonates cycliques.

Préparations.

Obtention de carbazates et de carbamates par action de l'hydrazine et d'amines. Sens de l'ouverture.

Condensation et cyclisation de carbazates.

Soutenue: Décembre **1973**

JURY : Président : M. P. FREON

Examinateurs : MM. J. NORMANT

P. MASTAGLI

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

à ma famille.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0025

Ces travaux ont été effectués dans les laboratoires de l'Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale sous la direction du Professeur P.MASTAGLI.

Nous tenons à lui exprimer ici toute notre gratitude d'avoir pu mener à bien ces recherches,grâce à son aide matérielle et morale et grâce à ses conseils éclairés.

Monsieur le Professeur P.FREON à bien voulu nous faire l'honneur d'être le Président du Jury. Qu'il en soit remercié.

Monsieur le Professeur J.NORMANT à bien voulu juger ce travail;nous l'en remercions vivement.

Nous ne saurions oublier ici tous ceux,Professeurs et étudiants, qui nous ont aidé dans cette tache et que nous avons côtoyé dans les laboratoires et à l'E.S.C.O.M.

Que Mademoiselle P.LAMBERT soit particulièrement remerciée de son aide patiente et efficace.

Madame GACOIN a fait germer dans notre esprit l'idée de cette thèse;qu'elle en soit remerciée.

INTRODUCTION

Au cours de notre travail nous nous proposons de faire réagir les carbonates cycliques sur l'hydrazine et quelques amines.

La préparation des carbonates cycliques fera l'objet d'une première partie.

En présence des bases azotées précitées, ces carbonates cycliques sont susceptibles de s'ouvrir. Les carbonates auxquels nous nous sommes intéressés sont dissymétriques. Peut-on dans ce cas en prévoir le sens d'ouverture ? Un mécanisme est-il susceptible de rendre compte du sens de l'ouverture ?.

Nous nous efforcerons dans la deuxième partie de notre travail de répondre à ces questions.

Les corps obtenus par action de l'hydrazine et des amines sont respectivement des carbazates et des carbamates.

Les premiers peuvent réagir avec les dérivés carbonylés. Enfin nous verrons de quelle manière et dans quelles conditions certains cabazates, chlorés, sont susceptibles de se cycliser.

-=-=-=-=-=-=-

P A R T I E T H E O R I Q U E

P L A N

-=-=-=-

P A R T I E T H E O R I Q U E

Introduction

Première partie : Préparation des carbonates cycliques.

- Chapitre I : Préparation de quelques diols 4
- Chapitre II : Préparation des diéthoxy-1,1 butane-diols-2,3 érythro et thréo et de leur carbonate cyclique 6
- Chapitre III : Transestérification de glycols au moyen du carbonate de diéthyle.....19
- Chapitre IV : Transestérification du glycérol par le carbonate de diéthyle..23
- Chapitre V : Préparation du carbonate de (chlorométhyl) éthylène à partir de trichloracétates.....24
- Chapitre VI : Action de l'hexachloroacétone sur quelques α-diols.....25
  Mécanisme.

Deuxième Partie : Action de l'hydrate d'hydrazine et de quelques amines sur les carbonates cycliques. Action des substituants

- Chapitre I : Généralités. Mécanisme..... 32
- Chapitre II : Action de l'hydrate d'hydrazine sur les carbonates cycliques :
  - A - Propanediol-1,2 35
  - B -(Hydroxyméthyl)éthylène 37
  - C -(Phénoxyméthyl)éthylène 39
  - D - Phényléthylène 41
  - E -(Diéthoxyméthyl)éthylène..... 42
  - F -(Chlorométhyl)éthylène 43
  - G - Diméthyl-1,1 éthylène 44
  - H - Triméthyl-1,1,3 propanediol-1,3 45
  - J - Méthyl-1 diéthoxyméthyl-2 éthylène cis et trans 46

- Chapitre III : Action d'amines et de l'ammoniaque sur quelques carbonates cycliques dissymétriques.

A - Action de l'éthylamine aqueuse sur le carbonate de propylène.48

B - Action de la diéthylamine anhydre sur le carbonate de propylène.....50

C - Action de l'ammoniaque sur le carbonate de propylène 51

D - Action de l'éthylamine aqueuse sur le carbonate de (phénoxyméthyl)éthylène (R = $CH_2OC_6H_5$) 52

- Chapitre IV : Condensations de carbazates sur les aldéhydes et les cétones

A - Condensation de l'aldéhyde anisique sur le carbazate de - méthyl-1 hydroxy-2 éthyle 55

B - Autres condensations 55

C - Action de l'aldéhyde benzoïque sur le carbazate de dihydroxy-2,3 propyle.....58

- Chapitre V : Cyclisations 60

Conclusions.....66

PARTIE PRATIQUE.....67

PARTIE SPECTRALE.....

BIBLIOGRAPHIE.....

PARTIE

THEORIQUE

PREMIERE PARTIE

-PREPARATION DE CARBONATES CYCLIQUES.-

Parmi les diverses méthodes de préparation des carbonates cycliques proposées par les auteurs les plus courantes utilisent les diols. A ces diols on oppose :

- soit le phosgène - méthode industrielle-
- soit un carbonate, le plus souvent le carbonate de diéthyle.

Cette dernière méthode, très facile à mettre en oeuvre, a été largement utilisée dans ce travail.

Nous avons également emplové une méthode en faisant réagir le dio sur un trichloracétate et une méthode nouvelle :

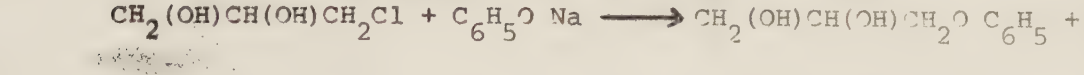
- l'action d'un diol sur l'hexachloroacétone.

Ch I PREPARATION DE QUELQUES DIOLS

Parmi les diols utilisés certains sont commerciaux.

D'autres ont été préparés :

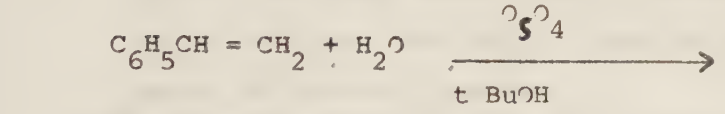
- Le phénoxy-3 propane diol-1,2 est préparé selon la méthode proposée par Synthèses Organiques (1) avec 60 à 65% de rendement :



$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2Cl + C_6H_5O\,Na \longrightarrow CH_2(OH)CH(OH)CH_2O\,C_6H_5 + NaCl$$

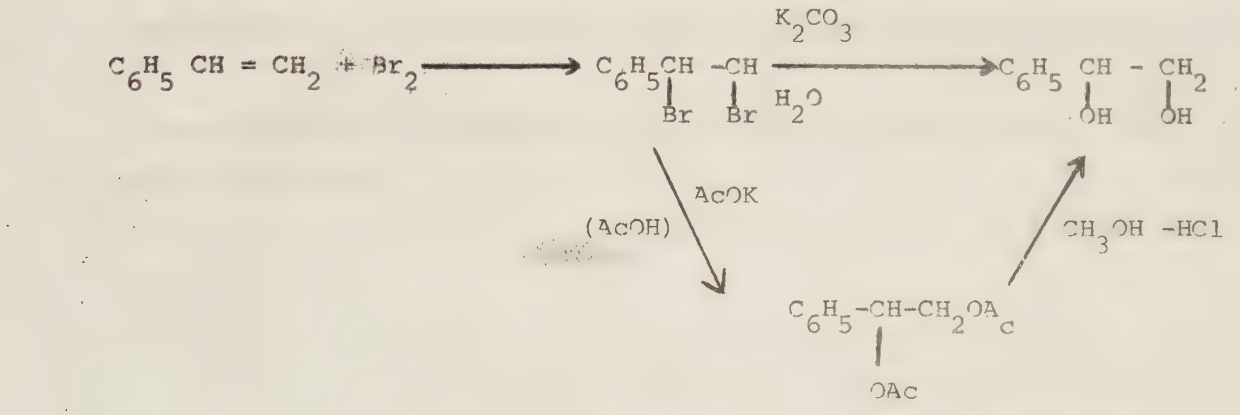
- Le phényl glycol a été préparé par deux méthodes :

  - selon la méthode de M. MILAS et S. SUSSMANN (2) en une seule étape :

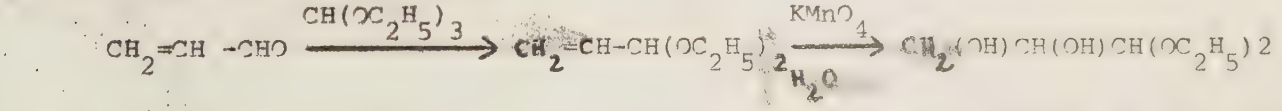


$$C_6H_5CH = CH_2 + H_2O \xrightarrow[t\ BuOH]{O_5O_4} C_6H_5CH(OH)CH_2OH$$

- En s'inspirant de la méthode utilisée par ZINCKE (3) et reprise par E. MORGAN (4) :



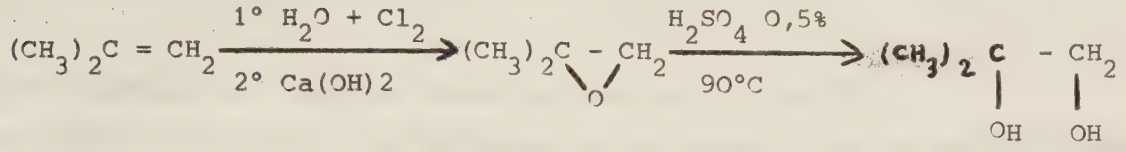
- Le diéthoxy-1,1 propane diol-2,3 est préparé selon la méthode de Synthèses Organiques (5)



$$CH_2{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow{CH(OC_2H_5)_3} CH_2{=}CH\text{-}CH(OC_2H_5)_2 \xrightarrow[H_2O]{KMnO_4} CH_2(OH)CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$$

- Le méthyl-2 propanediol-1,2 a été préparé dans la littérature de diverses façons ; la meilleure semble avoir été donnée par H. MOUREU et M. DODE (6)

qui le préparent à partir du méthyl-2 propène-1 avec 40% de rendement :



Nous avons expérimenté la méthode au permanganate de potassium dilué qui, en une seule étape, nous a donné le diol avec un rendement comparable (37%). A notre connaissance cette méthode n'avait pas été appliquée au traitement du méthyl-2 propène.

Ce dernier est commercial, ou est préparé au moment de l'emploi par deshydratation de l'alcool tertiobutylique par l'acide sulfurique (7)

- Les diéthoxy-1,1 butane-diols-2,3 érythro et thréo feront l'objet d'une étude détaillée.

Ch II

PREPARATION DES DIETHOXY-1,1 BUTANEDIOL-2,3 et de leur CARBONATE CYCLIQUE

A - Préparation du diéthoxy-1,1 butane diol-2,3 thréo.

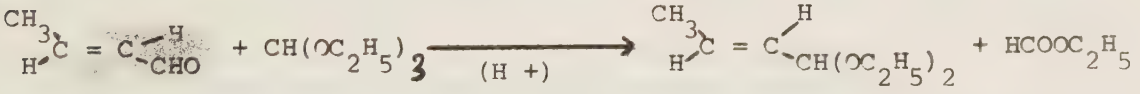
La préparation de l'isomère thréo est décrite (8) et (9) :
les auteurs font agir le permanganate de potassium en solution dans l'eau sur l'acétal diéthylique du trans-crotonaldéhyde selon la méthode habituelle.

L'action du permanganate de potassium dilué est connue pour donner uniquement une cis-addition. Les auteurs sont donc fondés à penser avoir obtenu uniquement l'isomère thréo.

Cependant, à notre connaissance, aucune preuve de la pureté de ce diol n'est donnée dans la littérature. Nous démontrerons dans la suite de notre travail qu'il ne contient en effet aucune trace d'isomère étythro.

L'acétal diéthylique du transcrotonaldéhyde est également décrit. Les auteurs cités par Organic Syntheses (10) préconisent l'emploi d'orthosilicate d'éthyle au lieu d'orthoformiate d'éthyle à cause de la difficulté de séparer l'orthoformiate n'ayant pas réagi de l'acétal, leurs points d'ébullition étant peu différents.

Nous avons constaté que cette précaution n'était pas nécessaire puisqu'en utilisant l'orthoformiate en quantité stœchiométrique on obtient l'acétal pur avec de rendements équivalents à ceux de la littérature :



Sur le spectre de RMN le couplage des protons éthyléniques du crotonaldéhyde est égal à 15,3 Hz ce qui correspond bien à un couplage trans. Ce couplage n'a pas pu être mesuré sur le spectre de l'acétal à cause de la complexité du spectre. Rien cependant ne permet de douter de la stéréochimie de cet acétal qui doit être trans comme l'aldéhyde de départ.

L'action du permanganate de potassium sur l'acétal éthylénique permet d'isoler de 50 à 74°C sous 0,15 mm de pression, une fraction d'indice de réfraction n_D^{20} = 1,4348 correspondant à un rendement en diol de 46%.

La C.P.P.V. indique principalement deux impuretés en plus du produit principal.

Une deuxième distillation permet d'obtenir le diéthoxy-1,1 butanediol-2,3 qui donne un seul pic en C.P.P.V.. Ce butanediol est supposé thréo; on en verra plus tard la confirmation.
Le rendement est alors abaissé à 10%
Les constantes sont $E_{0,15}$ =74°C n_D^{20} = 1,4361

Les spectres I.R. et de R.M.N. sont compatibles avec la structure supposée. Il faut noter que les auteurs qui avaient précédemment obtenu ce produit ne l'avaient pas isolé pur comme semblent le prouver les rendements et les constantes qu'ils indiquent.

Litt. (8)	E_1 = 113°C	n_D^{20} = 1,4452	R^{dt} = 50%
Litt. (9)	E_4 = 78-80°C	n_D^{20} = 1,4354	R^{dt} = 34%

B. Préparation de l'érythro diéthoxy-1,1 butane diol-2,3

Par analogie avec la préparation du thréo diéthoxy-1,1 butane-diol-2,3, nous aurions pu faire agir le permanganate de potassium sur le ciscrotonaldéhyde pour obtenir l'isomère thréo de ce même diol.

Cette méthode nécessitant la préparation du ciscrotonaldéhyde (produit non commercial), nous avons pensé trouver une méthode d'obtention plus rapide de l'isomère érythro.

Deux voies semblaient possibles :

- Soit l'hydrolyse du dérivé dibromé du diéthoxy-1,1 butène-2 trans
- Soit l'hydrolyse de l'époxyde de ce même produit

L'addition de brome sur une double liaison est connue pour être une trans addition. Cette addition sur le transcrotonaldéhyde (ou sur son acétal) doit conduire au dérivé érythro.

VIGUIER (11) en faisant agir le brome sur le transcrotonaldéhyde dans le chloroforme obtient un produit indistillable dont la cryoscopie montre qu'il se polymérise lentement. En faisant agir l'éthanol et le chlorhydrate d'éther formoïmidé (CH_2= NH,HCL) l'auteur obtient l'acétal attendu qui se décomposerait partiellement ou complètement à la distillation; le rendement et l'indice ne sont pas donnés.

Dans un brevet (12) l'acétal dibromé est préparé en faisant agir le brome sur l'acétal du crotonaldéhyde.

Nous avons observé que le produit obtenu se résinifiait très rapidement, le rendement en acétal bromé pur est faible.

Nous avons ensuite refait l'expérience de VIGUIER mais en remplaçant l'éthanol et le chlorhydrate d'éther formoïmidé par l'orthoformiate d'éthyle. Le rendement est faible.

En supprimant le solvant et en faisant agir l'orthoformiate d'éthyle immédiatement après l'addition de brome on obtient l'acétal attendu avec 50% de rendement sur les deux étapes :

$$CH_3CH = CH\ CHO \xrightarrow[2°\ CH(OC_2H_5)_2]{1°\ Br_2} CH_3\underset{Br}{CH} - \underset{Br}{CH}-CH(OC_2H_5)_2$$

Cet acétal dibromé est relativement stable à condition de le distiller sous un excellent vide et sur chaux afin d'éliminer toute trace d'acide bromhydrique. On observe en effet au cours de la réaction un léger dégagement d'acide bromhydrique et une résinification lente du produit abandonné à lui-même. Il était facile de prévoir que toute trace d'acide catalyse la décomposition du produit dont la fonction acétal est particulièrement sensible aux réactifs électrophiles.

Le spectre infra-rouge est compatible avec la structure attendue.

La C.P.P.V. ne donne qu'un seul pic.

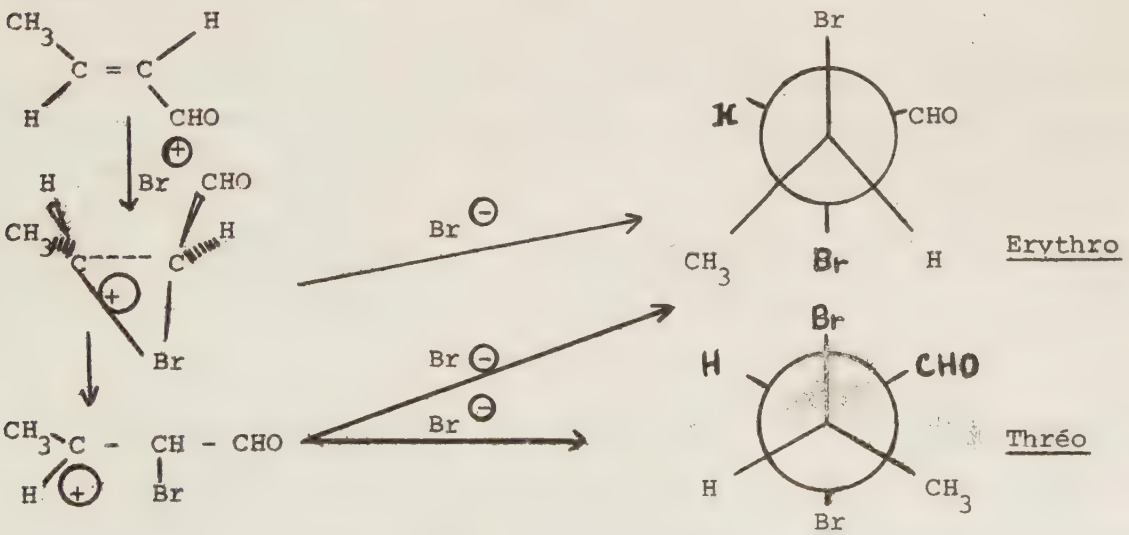
CH_3-CH (Br) CH (Br) CH $(OC_2H_5)_2$
(a)

Mais en R.M.N. les protons du méthyle (a) donnent un de doublet (δ = 1,26) sur lequel on observe un épaulement (δ = 1,24) soit un déplacement de 0,02 ppm vers les champs forts.

CH_3-CH (X)CH(X)-CH_3
(a) (a)

Pour le dibromo-2,3 butane (X = Br) la littérature (13) donne un déplacement de 0,11 ppm dans le même sens, pour le dichloro 2,3 butane (X = Cl) 0,04 à 0,07 ppm et pour le diacétoxy-2,3 butane (X = CH_3COO-) 0,02 ppm toujours dans le même sens quand on passe de l'isomère érythro à l'isomère thréo.
Il est donc vraisemblable d'admettre la formation probable d'un faible pourcentage d'isomère thréo à côté d'une forte quantité d'isomère érythro.

Nous expliquons ce résultat par la dissymétrie du complexe bromonium formé intermédiairement. Le groupement-CH_3 étant inducteur donneur et le groupement -CHO attracteur, l'atome de brome est plus proche de ce dernier.



L'attaque normale et préférentielle de $Br^{\ominus}$ du côté opposé au premier brome conduit au dérivé érythro, mais la rupture facile du pont bromonium permettant l'attaque de part et d'autre du carbocation formé intermédiairement, conduit à un mélange d'érythro et thréo.

Une explication analogue a été déjà proposée par FAHEY et SCHEIDER (14) dans le cas du phényl-1 propène-1.

Les auteurs ayant obtenu une addition de brome non stéréospécifique l'expliquaient par la formation d'un carbocation stabilisé par la proximité du groupement phényle.

Essai d'obtention du diol érythro à partir du dérivé dibromé

L'hydrolyse en milieu basique a été tentée de différentes manières. Nous avons fait de nombreux essais : l'hydroxyde d'argent est sans effet. D'autres bases ($Ca(OH)_2$, Na_2CO_3, K_2CO_3) en solution aqueuse sont apparemment inefficaces et on récupère une partie plus ou moins grande du produit de départ à côté de résines.

L'acétate de potassium anhydre dans l'acide acétique glacial ne réagit pas sur le dérivé dibromé.

L'action de la potasse aqueuse, par contre, conduit à l'obtention d'un dérivé bromé éthylénique avec un rendement de 47%.

Le produit obtenu a sensiblement les mêmes constantes que le dérivé obtenu dans la littérature (15) par action de l'éthylate de sodium dans l'alcool sur le même dérivé dibromé.

CH_3-CH = C (Br)$CH(OC_2H_5)_2$ ou CH_3-C(Br)$CHCH(OC_2H_5)_2$

(a) (b) (c) (a') (b') (c')

I II

Il semble que l'emplacement du brome dans la molécule ait été déterminé ultérieurement par des méthodes chimiques (16). Les auteurs aboutissent à la formule I. Des considérations électroniques conduisent au même résultat :

Le proton proche du groupe inducteur attracteur diéthoxyméthyle est plus acide que celui qui est proche du groupe méthyle inducteur donneur. L'examen du spectre de R.M.N. nous a permis de confirmer que nous avons obtenu uniquement le corps de structure I :

Le spectre R.M.N. du produit montre en effet un doublet pour les protons du méthyle(a); un quadruplet pour les protons (b) et un singulet pour le proton acétalique(c).

Le spectre R.M.N. du corps de structure II présenterait un doublet pour le proton acétalique(c') et également un doublet pour le proton(b') tandis que les protons du méthyle(a') sortiraient en singulet.

L'hydrolyse du dibromo-2,3 diéthoxy-1,1 butane n'a donc pas fourni le diol attendu.

C'est pourquoi nous n'avons pas persisté dans cette voie et nous avons préparé l'époxy-2,3 butyraldéhyde pour aboutir au diol désiré.

x x

x

L'époxy-2,3 butyraldéhyde est accessible de deux façons :

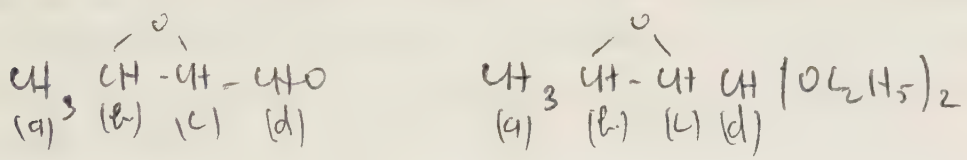
-HATTORI (8) le prépare par action de l'acide perbenzoïque sur l'acétal diéthylique du transcrotonaldéhyde (Rdt 60%).
L'action des peracides étant admise comme étant une cis-époxydation on peut supposer que les auteurs ont obtenu l'époxyde trans.

-PAYNE (17), YANOVSKAYA et Coll (18) préparent l'époxy-2,3 butyraldéhyde par l'action du peroxyde d'hydrogène en milieu basique sur le transcrotonaldéhyde (Rdt 40 à 60%).

- de GRAW (19) en prépare l'acétal par action de l'orthoformiate en catalyse acide selon la méthode habituelle (Rdt 69%). Le mécanisme proposé par PAYNE (20) étant l'action d'un ion $^{\ominus}OOH$ et le passage par un carbanion, de GRAW pense que l'aldéhyde de départ et son acétal sont vraisemblablement un mélange de cis et trans.

- YANOVSKAYA et coll (18) ont également préparé l'acétal de l'époxy-aldéhyde. Ils en ont fait la chromatographie ainsi que pour l'aldéhyde de départ et trouvent un seul pic.

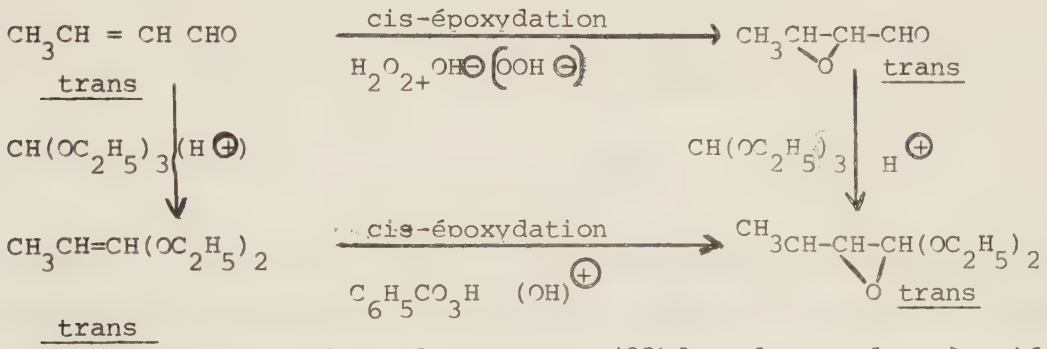
A notre connaissance les structures de ces deux produits n'ont pas été déterminées ultérieurement .
Nous avons préparé à nouveau l'époxy-acétal par les deux voies différentes.
La méthode au péroxyde d'hydrogène est préférable à celle à l'acide perbenzoïque qui demande un temps de contact de huit jours.
Les époxy-acétals obtenus par les deux méthodes ont été trouvés rigoureusement identiques tant au point de vue spectral(I.R. et R.M.N.) que des constantes physiques.
Nous en avons déterminé la structure ainsi que celle de l'époxy-aldéhyde.



En effet en R.M.N. le couplage entre les protons(b)et(c) a été trouvé égal à 2Hz pour les deux produits.

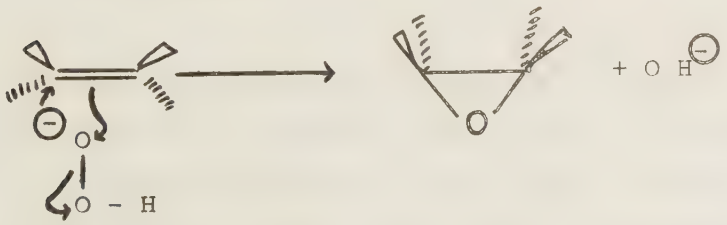
L'angle dièdre formé par le proton(b) et les carbones(b)et(c) d'une part, le proton(c) et les carbures(b)et(c) d'autre part doivent être de 0° dans l'isomère cis et 120° dans l'isomère trans, si l'on admet qu'il n'y a point de distorsion. D'après la courbe de KARPLUS, on aurait dans le premier cas un couplage de 8 à 11 Hz (0°) et dans le deuxième un couplage de 1 à 3 Hz (120°). Dans l'époxy-2,3 propane le couplage cis est de 2,8 Hz mais le couplage trans n'est que de 3,8 Hz seulement (21) sans doute à cause de la distorsion.

Un couplage de 2 Hz indique cependant sans ambiguïté un couplage trans. Comme on pouvait s'y attendre l'époxydation de l'acétal diéthylique du trans crotonaldéhyde par l'acide perbenzoïque est une cis-époxydation. L'époxydation du transcrotonaldéhyde par le peroxyde d'hydrogène, en milieu basique est également uniquement une cis-époxydation :



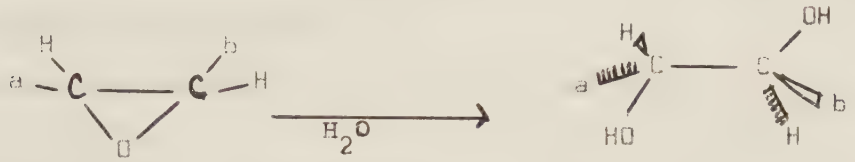
Le mécanisme proposé par les auteurs (22)dans le cas des pèracides est en accord avec le résultat obtenu correspondant à une cis-époxydation :

Dans le cas du peroxyde d'hydrogène en milieu basique le mécanisme proposé par PAINE suppose la formation intermédiaire d'un carbanion susceptible de changer de configuration; un mécanisme concerté en une seule étape est donc plus probable :

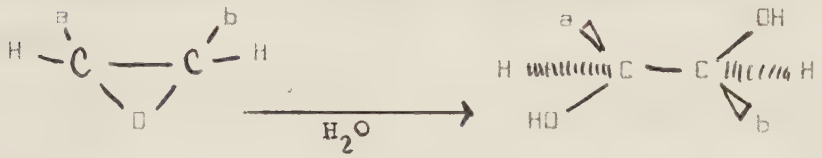


L'hydrolyse des époxydes est généralement admise dans la littérature comme donnant une inversion de configuration sur l'un des deux carbonnes. On obtient alors le produit correspondant à une transhydroxylation de l'alcène correspondant.

Ainsi SWERN (23) hydrolysant les époxydes d'acides gras éthyléniques en milieu acide, basique ou neutre, obtient avec stéréospécificité parfaite le diol érythro en partant de l'époxyde trans, le diol thréo en partant de l'époxyde cis :



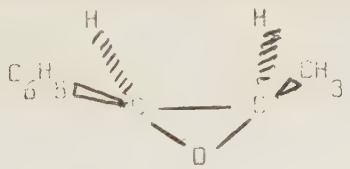
Trans — Erythro

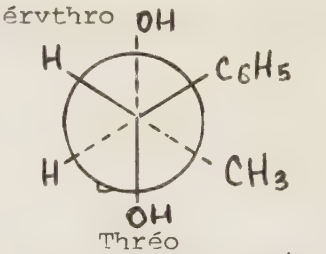


Cis — Thréo

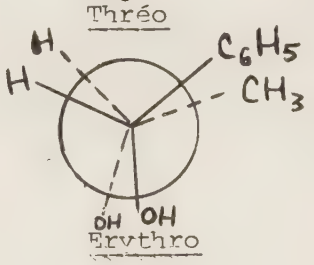
a = $CH_3(CH_2)_7-$ b = $-(CH_2)_7COOH$

Par contre C.FOLTZ et B.WITKOP (24) hydrolysant en milieu acide le cis - époxy-1,2 phényl-1 propane, obtiennent environ 60% seulement de diol thréo selon une attaque normale à côté de 40% de diol érythro





Thréo



Erythro

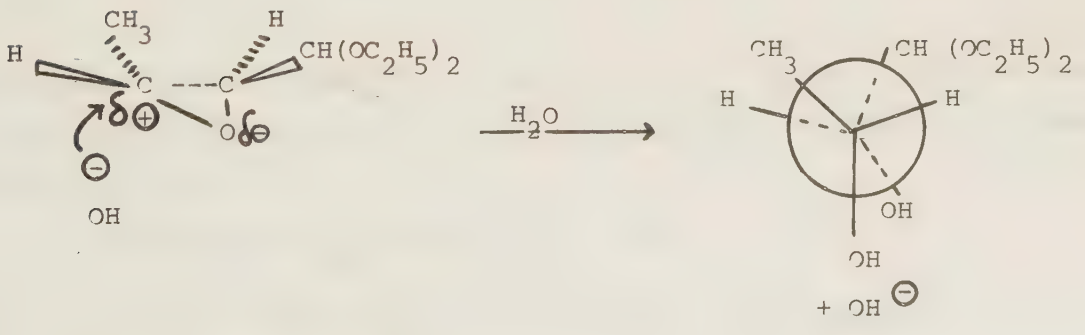
DE GRAW (19) hydrolyse le diéthoxy-1,1 époxy-2,3 butane par une solution de bicarbonate de sodium à l'ébullition. Il transforme le diol obtenu (Rdt 80%) en butane-triol par une série assez complexe de réactions. Le tri-paranitrobenzoate de ce triol s'est révélé identique au tri-paranitrobenzoate de l'érythro-butane-triol-1,2,3 préparé par une autre méthode. Mais ce tri-paranitrobenzoate n'étant obtenu qu'avec un rendement de 28%, il semble difficile d'en tirer une conclusion.

Nous inspirant de la méthode préconisé par J. DE GRAW (19) nous avons tenté sans succès l'hydrolyse à froid ou à chaud avec des alcalis en solution aqueuse. L'insuccès venant sans doute de l'insolubilité de l'époxyde dans l'eau, nous avons alors utilisé la potasse hydroalcoolique. Le rendement est de 54%.

Le produit redistillé donne une analyse élémentaire quantitative correcte. Les spectres I.R. et de R.M.N. sont compatibles mais superposables à ceux du diéthoxy-1,1 butane-diol-2,3 obtenu par l'action du permanganate sur le diéthoxy-1,1 butène-2. De plus les constantes physiques des deux produits sont identiques et de multiples essais en C.P.P.V. n'ont pas permis de les séparer.

La suite de notre travail a néanmoins permis de déterminer que ce produit, bien qu'il ne donne qu'un seul pic C.P.P.V. est un mélange de 70% de la forme érythro et 30% de la forme thréo du diol.

Il apparait donc que l'hydrolyse de l'époxyde ne se fait pas avec une stéréospécificité parfaite.
Pour expliquer ce fait expérimental, on peut supposer que le groupe méthyle étant inducteur donneur et le groupe diéthoxy-méthyle inducteur attracteur, l'atome d'oxygène de l'époxyde est situé plus près du carbone(2) que du carbone(1) (fig.). L'attaque de l'ion hydroxyle peut alors se faire de façon anormale du même côté de l'atome d'oxygène dans 30% des cas. Elle conduit à l'isomère thréo:

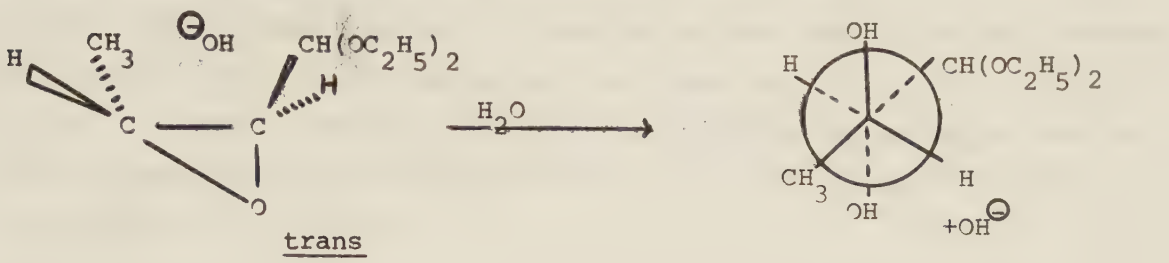


Attaque anormale (30%)

Thréo

Trans

L'attaque normale majoritaire (70% des cas) conduit à l'isomère érythro :



attaque normale (70%)

Les résultats obtenus sont donc en accord avec ceux obtenus par FAHEY WITKOP quand ils hydrolysaient l'époxy-2,3 phényl-1 propane en milieu acide.

Le diéthoxy-1,1 butane-diol obtenu par l'ouverture du trans diéthoxy -1,1 époxy-2,3 butane est soumis à l'action d'un excès de carbonate d'éthyle selon la méthode décrite au chapitre suivant.

On obtient ainsi avec 87% de rendement un produit dont l'analyse correspond à la formule brute du carbonate cyclique d'un diéthoxy-1,1 butane-diol-2,3: $CH_3\underset{\underset{OCOO}{|}}{CH}-\underset{\underset{|}{}}{CH}-CH(OC_2H_5)_2$

Les constantes sont $E_{0,03}$=83-87°C n_D^{20}=1,4221

La C.P.P.V. montre deux pics de surface inégale dans la proportion de 70/30.

La redistillation permet d'isoler avec 10% de rendement un produit dont la chromotographie donne un seul pic correspondant au pic le plus important du mélange.

Les constantes sont $E_{0,03}$= 87°C n_D^{20}= 1,4342

Les spectres IR et RMN sont compatibles avec cette structure.

Le diol obtenu par l'action du permanganate sur le diéthoxy-1,1 butène-2 est traité de la même manière. Il donne un produit dont l'analyse correspond à la formule brute du carbonate. Les constantes sont $E_{0,03}=83$ $n_D^{20}= 1,4287$. Sa C.P.P.V. dans les mêmes conditions que précédemment montre un seul pic dont le temps de rétention est le même que celui du pic le moins important du mélange étudié plus haut.

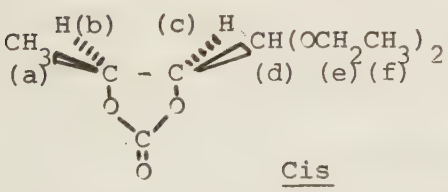
Celà prouve deux choses:

D'abord que la réaction du permanganate de potassium sur le diéthoxy-1,1 butène-2 est absolument stéréospécifique. Elle est admise pour donner une cis-addition;le diol obtenu est donc thréo et a conduit au carbonate trans pur.

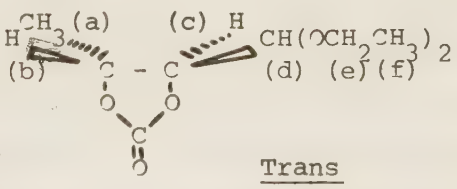
Ensuite que l'hydrolyse de l'époxy-2,3 diéthoxy-1,1 butane en milieu basique donne le même diol(thréo)pour 30%, conduisant au carbonate trans. L'autre diol obtenu majoritairement avec un pourcentage de 70% est donc l'isomère érythro qui a conduit au carbonate cis.

Ceci est conforme, comme nous l'avons exposé précédemment à ce qui a été observé dans la littérature pour l'hydrolyse en milieu acide du phényl-1 époxy-1,2 propane.

Les spectres I.R. des deux carbonates sont superposables et montrent spécialement une absorption carbonyle à 1800 cm^{-1} caractéristique d'un cycle carbonate à cinq sommets.
Par contre les spectres de R.M.N. sont sensiblement différents:



Cis

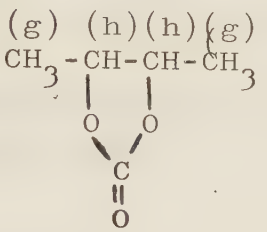


Trans

Dans le carbonate cis les trois protons(b)(c)(d) ont un déplacement chimique voisin tandis que dans l'isomère trans le proton (b) est nettement séparé. Ceci a permis de contrôler la pureté des carbonates par les intégrations. Ainsi le mélange étudié plus haut donne un pourcentage cis/trans de 69/31. Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par C. P. P. V. (70/30) compte tenu de la précision de l'appareil.

On observe pour le proton (b) un déplacement vers les champs forts de 0,21 ppm et pour le proton (c) un déplacement également vers les champs forts supérieur ou égal à 0,27 ppm quand on passe du cis au trans.

L'examen des déplacements chimiques donnés par ANET (25) pour le carbonate de diméthyl-1,2 éthylène dans le même solvant (CCL_4) montre que le déplacement quand on passe du cis au trans pour le proton tertiaire (h) est de 0,18 ppm dans le même sens.



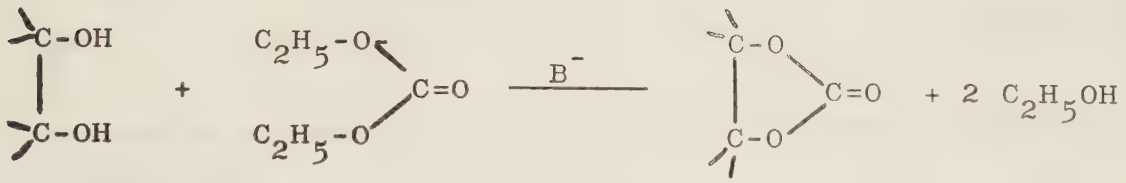
Ceci est donc la confirmation indirecte de la structure de nos carbonates.
Par contre les protons (a) du méthyle présentent un déplacement de 0,02 ppm vers les champs forts quand on passe du cis au trans alors que dans le carbonate de diméthyl-1,2 éthylène (protons h) ce déplacement est de 0,04 ppm vers les champs faibles.
Nous expliquons cette anomalie par un effet anisotropique du groupement -CH-(OC_2H_5) qui dans l'isomère cis se trouve proche du groupement méthyle.
L'examen des pics des méthylènes (e) des groupes diéthoxy-méthyle ne s'est pas révélé fructueux à cause de leur grande complexité. Par contre l'examen de la structure des pics des méthyles (f) nous a permis d'apporter une confirmation directe de la structure des carbonates.
En effet le spectre de l'isomère cis présente deux triplets d'égale intensité séparés par 0,01 ppm, alors que l'isomère trans ne présente qu'un seul triplet.
Les modèles moléculaires permettent de montrer une intéraction entre le groupe méthyle et le groupe diéthoxyméthyle dans l'isomère cis interdisant une rotation complète des groupements éthoxy : l'un des deux se trouve alors constamment plus près du groupement $O=C\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}$ que l'autre ce qui explique leur diastéréostopie, et la non équivalence des méthyles.

Dans l'isomère trans il y a libre rotation : les deux groupes méthyles sont énantiotropiques* et donc isochrones* : on observe un seul triplet pour les deux.

Nous avons donc obtenu deux carbonates isomères que nous nous étions proposés de préparer. Leur différentiation facile tant par C.P.P.V. que par R.M.N. a permis de différencier les diols érythro et thréo correspondants qui eux étaient indiscernables directement. Enfin l'étude des spectres de R.M.N. nous a permis de confirmer la structure des deux carbonates isomères.

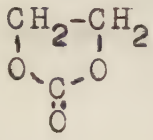
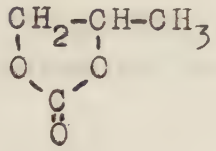
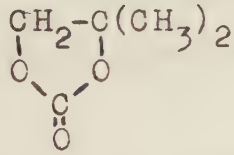
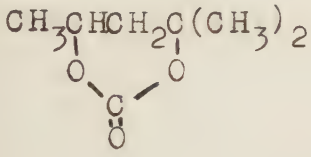
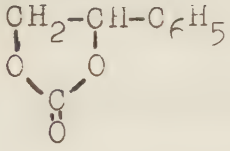
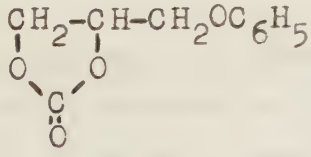
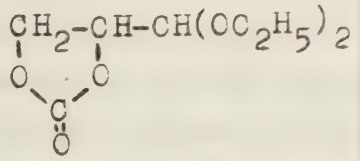
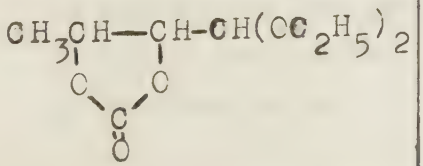
ChIII PREPARATION DE CARBONATES CYCLIQUES PAR TRANSESTERIFICATION DES GLYCOLS AU MOYEN DU CARBONATE DE DIETHYLE

Cette méthode a été décrite pour la première fois par CAROTHERS et VAN NATTA (27)



L'éthanol formé est éliminé en continu par distillation.
Nous avons appliqué cette méthode avec succès pour obtenir les carbonates cycliques dont nous avions besoin. Certains avaient déjà été préparés par cette méthode; d'autres sont parfaitement connus mais sont préparés par une autre méthode, la plupart du temps signalée dans un brevet. Enfin d'autres sont inconnus.
Les résultats ont été rassemblés dans le tableau ci-après.
Nous avons mis en parallèle quand il y a lieu le rendement que nous avons obtenu et le rendement obtenu dans la littérature par la même méthode, ou par une autre méthode.
La catalyse utilisée est une catalyse basique : le carbonate de sodium est suffisant.

* Suivant la terminologie de MISLOW & RABAN (26)

CARBONATE CYCLIQUE	Rendement	Littérature (rendement)	
		même méthode	Autre méthode
	82%	65-90% (28)	
	85%	65-90% (28)	
	94%	-	non précisé
	92%	-	presque quantitatif ($Diol + COCl_2$)
	77%	85% (31)	
	86%	-	Inconnu
	70%	-	Inconnu
	87-91%	-	Inconnus

MECANISME

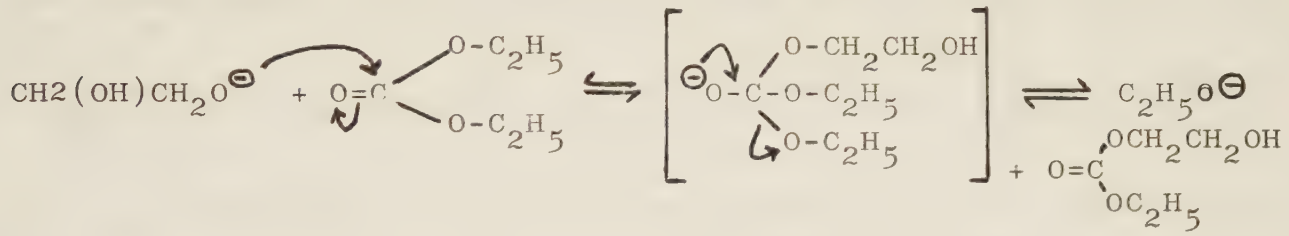
On pouvait se demander si l'échange entre le carbonate d'éthyle et le glycol se faisait en une seule étape ou au contraire passait par l'intermédiaire du carbonate mixte d'éthyle et d'éthylène-glycol :

$$CH_3CH_2OCOOCH_2CH_2OH$$

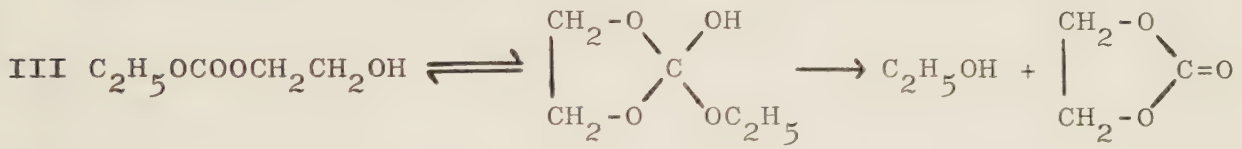
Nous penchons pour notre part pour cette hypothèse et nous proposons le mécanisme de réaction suivant :

Première étape : Formation par catalyse basique du carbonate mixte d'éthyle et d'éthylène glycol :

I $CH_2(OH)CH_2(OH) + B^{\ominus} \longrightarrow BH + CH_2(OH)CH_2O^{\ominus}$

II 

Deuxième étape : Décomposition du carbonate mixte :

III 

A l'appui de ce mécanisme nous avons mis en évidence par spectroscopie la présence de ce carbonate mixte qui, nous verrons plus loin pourquoi, n'a pu être isolé. Si après avoir laissé le glycol et le carbonate de diéthyle réagir au reflux en présence de carbonate de sodium, on neutralise par l'acide phosphorique le catalyseur basique et l'on élimine l'alcool éthylique formé ainsi que le carbonate d'éthyle en excès sous vide et à froid, la distillation à la bande tournante du produit restant permet d'isoler une fraction $E_{18}=113°C$ analysée par spectroscopie.

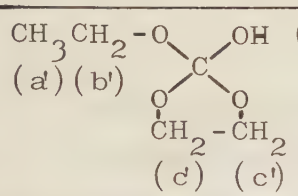
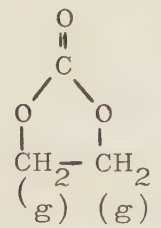
Le spectre I.R. en plus des absorptions dues au carbonate d'éthylène et au glycol montre une absorption du carbonyle à 1750 cm^{-1} que nous pouvons attribuer au carbonate mixte.

Le spectre de R.M.N. est assez complexe; pour l'interpréter complétement, il nous a fallu admettre l'existence pour le carbonate de la forme cyclique en équilibre avec la forme linéaire (équation III)

L'examen des intégrations des différents pics et massifs permet d'obtenir un pourcentage approximatif des différents produits :

Carbonate mixte linéaire	:	71%
Isomère cyclique	:	7%
Carbonate d'éthylène	:	16%
Glycol	:	7 - 8%

Les déplacements chimiques des différents produits sont indiqués ci-après :

Déplacement	4,5	4,05-4,35	3,7-3,95	3,3	1,3
Multiplicité	s	m	m	s	t
$CH_3CH_2OCOOCH_2CH_2OH$ (a)(b) (c)(d)(e)		(b) (c)	(d)	(e)	(a)
 (a')(b') (d') (c') (e')			(b') (c')	(e')	(a')
$HO-CH_2CH_2-OH$ (e'') (f)(f) (e'')			(f)	(e'')	
 (g) (g)	(g)				

Nous notions plus haut l'impossibilité d'isoler ce carbonate mixte à l'état pur : Au fur et à mesure des distillations successives, si la proportion de glycol diminue, la proportion de carbonate mixte diminue encore plus vite au profit du carbonate d'éthylène.

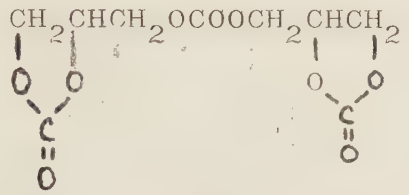
Ceci est en accord avec les essais de C.P.P.V. faits sur le produit. La colonne étant maintenue à 150°C , sans doute le produit se décompose-t-il car nous ne trouvons pas de pics attribuables au carbonate mixte. Par contre on observe des pics attribuables à l'alcool éthylique , au glycol et au carbonate d'éthylène.

Ch IV TRANSESTERIFICATION DU GLYCEROL PAR LE CARBONATE DE DIETHYLE

1° En distillant l'éthanol formé au fur et à mesure de sa formation

La température de réaction est alors 110-120°
Cette réaction a été étudiée mole à mole. BRUSON ET RIENER (32) pensent avoir obtenu un polymère qui par chauffage se décompose en glycidol (Rdt 7%)

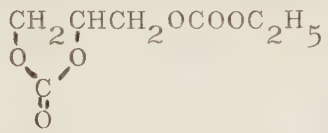
Nous avons constaté qu'une partie de glycérol n'avait pas réagit.
D'autre part nous isolons dans le mélange réactionnel le " tricarbonate de glycérol" dont les spectres infra-rouge et R.M.N. sont en accord avec la structure , et dont le pF est le même que celui de la littérature (33)



En faisant réagir un excès de carbonate d'éthyle (2 moles pour 1 mole de glycérol) nous avons constaté que tout le glycérol avait réagi.
Nous avons alors isolé trois produits:

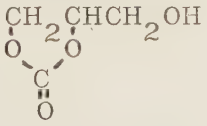
1° Le tricarbonate de glycérol cité plus haut (Rdt 10%)

2° Le carbonate mixte de glycérol et d'éthyle (34)



(Rdt 20%)

3° Le "monocarbonate de glycérol"



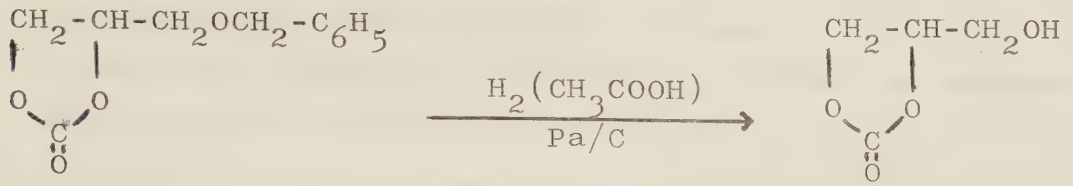
(Rdt 25%)

Les constantes de ces trois produits sont celles de littérature; les spectres sont en accord avec les structures proposées. En particulier sur le spectre infra-rouge, on peut identifier une vibration carbonyle de carbonate cyclique à cinq sommets à 1780-1800 cm^{-1} et une vibration carbonyle de carbonate cyclique à six sommets ou linéaire à 1750-1760 cm^{-1}. Le faible rendement en glycidol de la réaction de BRUSON et RIENER (7%) est ainsi expliqué: seul ce monocarbonate (11%) se transforme en glycidol.

2° Au reflux du mélange rationnel

La méthode est décrite dans un brevet (35). Les auteurs employent un gros excès de carbonate de diéthyle; Le carbonate de diéthyle en excès et l'éthanol formé

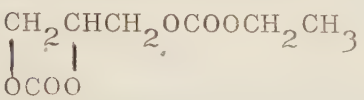
J.CUNNIGHAM et R.GIGG (36) comparent le produit obtenu par la méthode du brevet avec celui obtenu par hydrogénolyse du carbonate 1,2 de o.benzylglycérol suivant la réaction :



Ils le trouvent identique.

L'étude spectrale du composé du brevet ainsi que de son acétate est de son chlorur nous en a confirmé la structure. Le chlorure est d'ailleurs connu et nous l'avons synthétisé par une autre méthode."

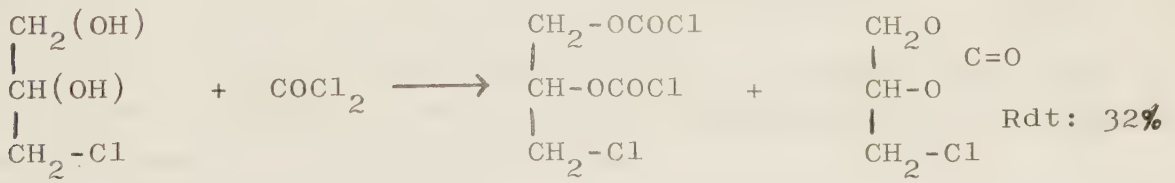
Nous avons identifié dans le produit du brevet des traces de carbonate mixte:



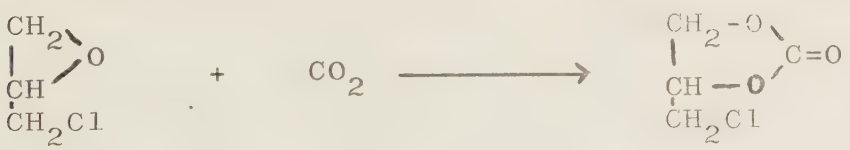
Ce produit se formait en beaucoup plus forte proportion quand l'éthanol était chassé. Nous expliquons ce résultat par la température de réaction qui est plus forte dans le premier que dans le second cas.

CH. V PREPARATION DU CARBONATE DE (CHLOROMETHYL) ETHYLENE A PARTIR DE TRICHLOACETATES

Des deux préparations du carbonate de (chlorométhyl)éthylène relatées dans la littérature - l'une fait appel au phosgène (37) et donne un sous-produit :



- l'autre, tirée d'un brevet, fait appel à l'action de l'anhydride carbonique sur l' α-chlorhydrine du glycérol sous très forte pression :



Nous avons essayé de trouver une méthode plus facile à mettre en oeuvre au laboratoire.

La réaction d'échange entre l'α chlorhydrine du glycérol et le carbonate de diéthyle ne se fait pas, vraisemblablement à cause de l'atome de chlore qui réagit sur les catalyseurs basiques minéraux employés.

De plus nous avons remplacé sans succès le carbonate de diéthyle par le carbonate d'éthylène ou par le carbonate de dibutyle pour augmenter la température de réaction. Les catalyseurs basiques aminés comme la pyridine et la quinoleïne ne catalysent pas l'échange.

Sachant que G. LESHER et A. SURREY (39) ont préparé le carbonate d'éthylène en opposant le trichloracétate de méthyle au glycol en présence de pyridine,

$$CCl_3COOCH_3 + CH_2(OH)CH_2(OH) \xrightarrow[45mn]{100°C} \begin{matrix} CH_2\text{-}CH_2 \\ | \quad | \\ CO\text{-}O \end{matrix} + CHCl_3 + CH_3OH$$

Nous avons appliqué avec succès cette méthode à la chlorhydrine du glycérol, obtenant ainsi le carbonate de (chlorométhyl)-éthylène avec 80% de rendement. La catalyse employée est la pyridine ou la quinoleïne :

$$CCl_3COOR + CH_2(OH)CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow[3 \text{ heures}]{150\text{-}170°C} \begin{matrix} CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2Cl \\ | \quad | \\ O \quad O \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix} + ROH + CHCl_3$$

$R = CH_3$ ou C_2H_5

Il n'a pas été possible d'isoler de produit intermédiaire de réaction. En effet, nous avons constaté que dès le début de la réaction il se forme des quantités à peu près équivalentes d'alcool et de chloroforme, ce qui indique que l'étape intermédiaire est fugace.

CH.VI ACTION DE L'HEXACHLORO-ACETONE SUR QUELQUES DIOLS.

Dans la littérature, l'hexachloroacétone est connue pour perdre facilement un groupement - CCl_3 qui est éliminé sous forme de chloroforme.

Ainsi la réaction suivante : (40).

$$CCl_3COCCl_3 + C_2H_5\text{-}OH \xrightarrow[3 \text{ heures}]{Al(OC_2H_5)_3} CCl_3COOC_2H_5 + CHCl_3$$

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le trichloracétate d'éthyle ou de méthyle opposés à un diol en milieu basique conduisait à un carbonate cyclique avec élimination de chloroforme.

Il nous a donc paru intéressant de voir :

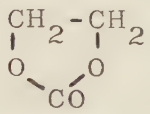
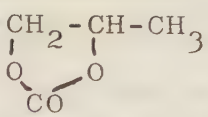
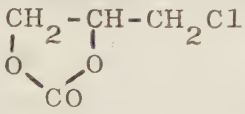
1°) Si l'hexachloroacétone pouvait perdre par réaction sur les glycols deux molécules de chloroforme.

2°) S'il était possible d'isoler le produit intermédiaire qui devrait être un monotrichloroacétate de diol.

1° Obtention de carbonates cycliques

L'action de l'hexachloracétone sur les α-glycols en présence d'amine tertiaire conduit, après libération de deux molécules de chloroforme, aux carbonates cycliques correspondants; ceci est nouveau et confirme nos prévisions.

Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau suivant:
(Carbonates obtenus par la méthode à l'héxachloroacétone)

CARBONATE OBTENU	TEMPERATURE DE REACTION	RENDEMENT
	130-160°C	80%
	150-180°C	70%
	140-170°C	65%

Les spectres I.R. et de R.M.N. ainsi que les constantes des carbonates obtenus sont conformes.

2° Obtention de ditrichloracétates

Nous avons remarqué que l'emploi d'un excès de diol était préférable, cela pou éviter la formation de ditrichloracétates.

En effet par action d'un léger excès d'hexachloracétone (15%) sur l'α-chlorhydrine du glycérol, on obtient, après distillation de chloroforme, des cristaux qui cristallisent de l'eau. Les cristaux (pf = 53°C) ont été comparés à un échantillon authentique de ditrichloracétate de l'α-chlorhydrine du glycérol (pf = 55). Les solubilités et les spectres I.R. et R.M.N. sont identiques.

Nous avons été amenés, à toutes fins d'identifications, à préparer quelques ditrichloracétates de diols qu'on obtient aisément en faisant réagir un glycol sur deux moles d'acide.

L'eau formée est entrainée par distillation simple dans les deux premiers cas et par distillation azéotropique (benzène) dans le troisième cas.
NOus avons rassemblé les résultats dans le tableau ci-après :

DITRICHLORACETATE	Température réaction	Rendement	Littérature
$(CH_2OCOCCl_3)_2$	140-200°C	78%	50% Entrainement azéotropique de l'eau (39)
$CCl_3COOCH_2CHCH_3$ $OCOCCl_3$	140-210°C	41	Rdt non donné (40)
$CCl_3COOCH_2CHCH_2Cl$ $OCOCCl_3$	légèrement supérieure à 78°C	40%	Produit inconnu

Ces ditrichloracétates se forment aussi quand on fait réagir l'hexachloroacétone en excès avec un diol; ils se forment en faible proportion quand on met en présence l'hexachloroacétone et le diol mole à mole. En effet le ditrichloroacétate du glycol donne en R.M.N. un seul pic (δ = 4,70) que l'on retrouve sur le spectre de R.M.N. du produit réactionnel entre le glycol et l'hexachloroacétone.

3° Mise en évidence du monotrichloracétate de glycol

On pouvait se demander si la formation de carbonate d'éthylène se faisait à partir de monotrichloracétate de glycol qui, par chauffage, se décomposerait en carbonate d'éthylène et chloroforme :

$$CCl_3COOCH_2CH_2OH \longrightarrow \begin{matrix} CH_2\text{-}O \\ | \\ CH_2\text{-}O \end{matrix} C{=}O + CHCl_3$$

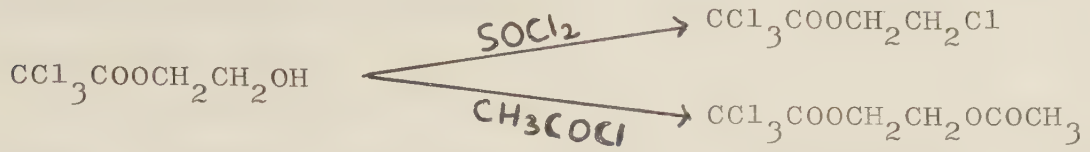
Et dans l'affirmative, quelle structure proposer pour ce monoester envisagé comme intermédiaire de réaction?

Le monotrichloroacétate a déjà été étudié. Cependant les articles publiés ne permettent pas de déterminer s'il existe sous une forme acyclique ou cyclique :

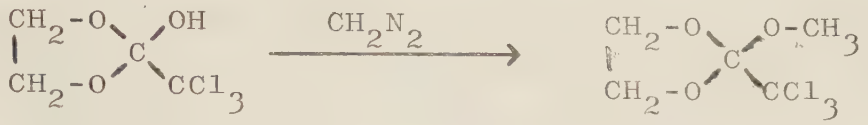
- MEERWEIN et HINZ (43) le préparent par action de l'acide trichloracétique sur l'oxyde d'éthylène; ils supposent l'obtenir en équilibre avec la forme cyclique hydroxy-dioxolanne-1,3.

$$CCl_3COOH + CH_2\text{-}CH_2 \longrightarrow CCl_3COOCH_2CH_2OH \rightleftharpoons \begin{matrix} CH_2\text{-}O \\ | \\ CH_2\text{-}O \end{matrix} C \begin{matrix} OH \\ \\ CCl_3 \end{matrix}$$

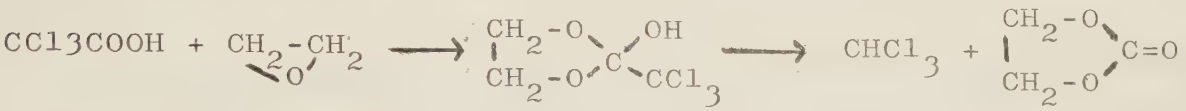
La forme acyclique serait mise en évidence par la formation de son dérivé chloré et de son ester acétique :



la forme cyclique par la formation du méthoxy-2 trichlorométhyl-2 dioxolanne -1,3 :



Par contre HIBBERT et GREIG (44) auraient obtenu uniquement la forme cyclique qui se décomposerait facilement en carbonate d'éthylène et chloroforme et même quantitativement en présence de pyridine :



Cette controverse est entretenue au cours des publications suivantes (45) mais aucun élément déterminant ne semble clarifier la question.

Pour tenter d'éclaircir cette question nous avons préparé à nouveau ce monotrichloracétate de glycol par la même méthode et enregistré les spectres I.R. et de R.M.N..

- Le produit montre en I.R. à 1770 cm-1 une absorption intense due à un carbonyle L'hypothèse de HIBBERT et coll. selon laquelle tout le produit serait sous forme uniquement cyclique est donc à rejeter.
- Le spectre de R.M.N. est analysé ci-dessous.

Une étude de R.M.N. faite au laboratoire sur des produits de formules

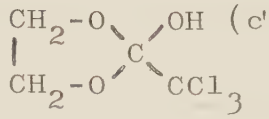
nous a montré

que les protons des méthylènes dioxolaniques ont un déplacement chimique compris entre 4,1 et 4,3 ppm.

L'attribution que nous faisons pour les protons méthyléniques (d) de l'isomère cyclique est donc justifiée.

L'intégration permet de calculer la proportion relative des formes cycliques et acycliques.

$CCl_3COOCH_2CH_2OH$ (a) (b) (c) — 93%

(d)  (c') — 7%

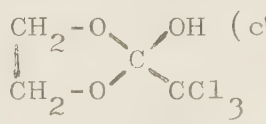
DEPLACEMENT	MULTIPLICITE	ATTRIBUTION
4,35-4,55	m	(a) (d)
3,80-3,95	m	(b)
4,16 (variable)	s	(c) (c') (OH)
3,63-3,70	m	impureté

On peut remarquer la présence d'une impureté non identifiée dans le produit. Il faut noter à ce sujet que l'étude spectrale du produit distillé a montré que la distillation, même sous vide poussé, l'altérait; Il se forme toujours du carbonate d'éthylène et des polymères ; aussi avons nous enregistré les spectres sur le produit non distillé.

L'action de l'hexachloroacétone sur le glycol permet d'isoler, après libération d'une seule molécule de chloroforme une fraction ($E_{00,5}$=85°C) dans laquelle nous avons mis en évidence le monotrichloracétate de glycol par spectroscopie :

Le spectre I.R. est identique à celui du produit préparé selon la méthode directe c'est à dire action de l'acide trichloracétique sur l'oxyde d'éthylène.

Le spectre de R.M.N. est analysé ci-dessous :

$CCl_3COOCH_2CH_2OH$ (a)(b)(c) (d)  (c') $(-CH_2OH)_2$ (e)(c") $(-CH_2OCOCCl_3)$ (f)

DEPLACEMENTS	MULTIPLICITE	ATTRIBUTION
4,7	s	(f)
4,35-4,55	m	(a) (d)
3,82-3,95	m	(b)
3,66	s	(e)
5,2 (variable)	s	(c) (c') (c")(OH)

On remarque la présence de glycol n'ayant pas réagit et de son ditrichloracétate correspondant à l'action de deux molécules d'hexachloroacétone.

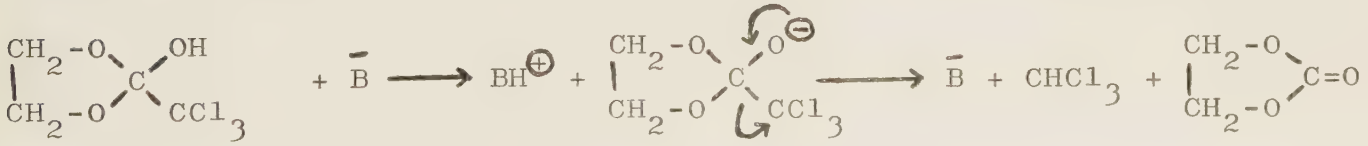
La proportion de forme linéaire (93%) et de forme cyclique (7%) trouvée par intégration est identique à celle du produit préparé par la méthode de la littérature c'est à dire action de l'acide trichloracétique sur l'oxyde d'éthylène.

Notre étude nous a permis de préciser deux points :

D'abord que l'action de l'hexachloroacétone sur le glycol donnait en premier lieu le monotrichloroacétate de glycol qui se forme en quantité non négligeable.

Ensuite que cet intermédiaire est en majorité sous forme linéaire avec environ 7% de forme cyclique.

Cette forme cyclique, mise en évidence par R/M/N/, est l'intermédiaire probable de réaction selon le mécanisme suivant :



CONCLUSION GENERALE SUR LA PREPARATION DE CARBONATE CYCLIQUES

L'application systématique de la méthode d'échange à tous les diols donne donc de très bons résultats. Dans le cas d'un triol comme le glycérol il convient de modérer la température de réaction en n'éliminant pas l'éthanol formé. Dans le cas d'un diol contenant un chlore comme l'α-chlorhydrine de la glycérine la réaction d'échange est inopérante. Il faut alors opérer par une voie détournée et faire agir sur le diol un trichloracétate ou l'hexachloroacétone.

II ème P A R T I E

ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE ET DE QUELQUES AMINES SUR LES CARBONATES CYCLIQUES

ACTION DES SUBSTITUANTS

CHAPITRE I. GENERALITES

DELABY et Coll. ont étudié l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le carbonate d'éthylène, corps symétrique ne posant aucun problème de structure :

1° Mole à mole à froid (46) sans solvant, les auteurs obtiennent le carbazate d'hydroxy-2 éthyle $NH_2NHCOOCH_2CH_2OH$.

2° Par action d'une mole d'hydrazine sur deux moles de carbonate d'éthylène les auteurs (47) obtiennent le dicarboxylate symétrique d'hydroxy-2 éthyle : $(-NHCOOCH_2CH_2OH)_2$.

D'autres auteurs (48) font agir deux moles d'hydrazine sur le carbonate d'éthyle à chaud et obtiennent ainsi le carboxydrazide : $(NH_2NH)_2CO$

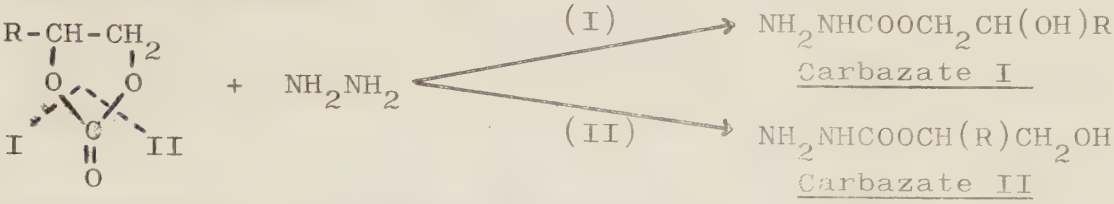
Complétant ces travaux qui nous intéressent spécialement à la structure des composés obtenus nous avons utilisé des carbonates cycliques substitués :

- Nous avons constaté qu'un excés d'hydrazine à froid réagissait très lentement pour donner le carbohydrazide ($(NH_2NH)_2CO$); identifié par son point de fusion identique à celui de la littérature, son analyse élémentaire quantitative et son spectre infra-rouge qui présente une bande d'absorption du carbonyle à 1650cm^{-1}; le spectre R.M.N. ne montre que des protons échangeables.

- L'action d'une mole d'hydrazine sur deux moles de carbonate cyclique à froid ou à chaud ne conduit pas comme dans le cas du carbonate d'éthylène à un dicarboxylate. On obtient seulement le carbazate correspondant à l'action du carbonate cyclique et de l'hydrazine mole à mole, l'excès de carbonate ne réagissant pas. Les essais ont été faits sur les carbonates du méthyléthylène (hydroxyméthyl)-éthylène et (phénoxy-méthyl)-éthylène.

- L'action de l'hydrate d'hydrazine sur les carbonates cycliques à cinq sommets, mole à mole, conduit quasi quantitativement aux carbazates correspondants : il est facile de se rendre compteque la réaction est complète : En effet le carbonate cyclique à cinq sommets a en I.R. une bande d'absorption de carbonyle à 1800cm^{-1} alors que le carbazate absorbe vers 1700 cm^{-1}. D'autre part, l'obtention en hauts rendements de produits cristallisés montre que l'hydrolyse du carbonate en glycol est faible.

Partant de carbonates cycliques dissymétriques nous nous sommes attachés à voir quel en était le sens d'ouverture. Pour un carbonate cyclique à cinq sommets possèdant sur le cycle un substituant R , deux carbazates isomères sont susceptibles de se former :

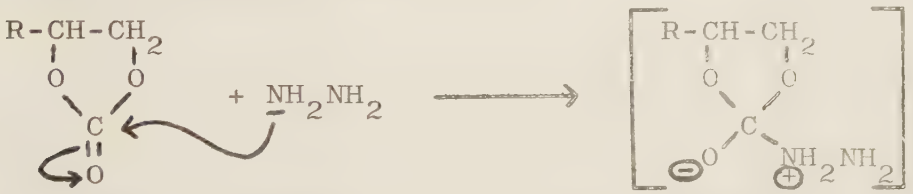


Nous appelerons ici respectivement carbazate primaire (I) et carbazate secondaire (II) les carbazates dans lesquels la fonction alcool primaire pour le carbazate I et la fonction alcool secondaire pour le carbazate II sont estérifiées.

Deux mécanismes de réactions sont possibles :

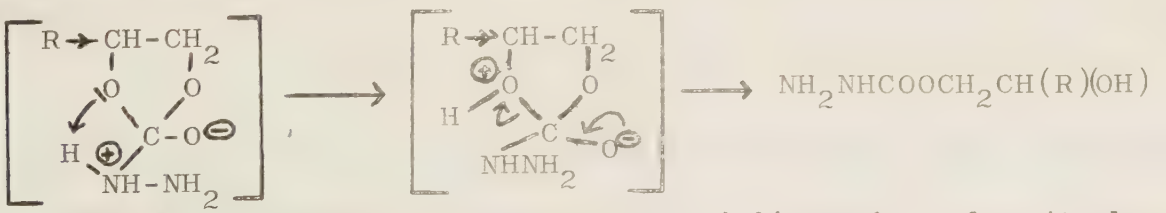
MECANISME I

- Dans une première étape on aurait attaque du carbone du carbonyle par un doublet libre de l'azote :



- Dans la deuxième étape on aurait transposition d'un proton de l'azote positif sur un oxygène ; cette transposition devant se faire normalement sur l'oxygène le plus basique, on peut prévoir deux cas :

1er cas : Le radical R est donneur : dans ce cas le transposition du proton se ferait préférentiellement sur l'oxygène le plus proche du radical R ; il y aurait ensuite coupure de la liaison carbone-oxygène; on obtiendrait ainsi préférentiellement la carbazate primaire :



2ème cas : Le radical R est attracteur ; à l'opposé, on devrait alors obtenir préférentiellement le carbazate secondaire :

$NH_2NHCOOCH(R)CH_2OH$

MECANISME II

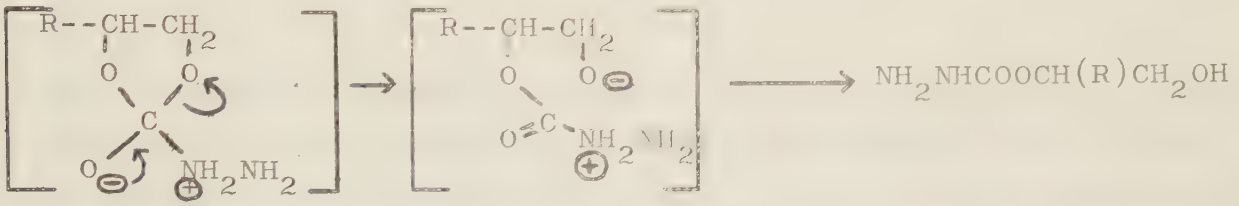
- La première étape en est identique à celle proposée plus haut pour le mécanisme I.

- Dans la deuxième étape il y aurait coupure de la liaison carbone-oxygène pour donner un ion alcoolate intermédiaire.

Là encore deux cas sont à envisager selon que le radical R est donneur ou attracteur :

1er cas : Le radical R est donneur. Dans ce cas l'ion alcoolate serait destabilisé par la proximité du radical.

On obtiendrait donc préférentiellement le carbazate secondaire :

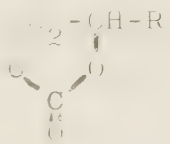


2ème cas : Le radical R est attracteur : L'ion alcoolate serait alors stabilisé par la proximité du radical . On obtiendrait alors préférentiellement un carbazate primaire.

Les résultats expérimentaux nous permettront de déterminer le mécanisme de la réaction. Si le mécanisme I prédomine on obtiendra préférentiellement un carbazate primaire $NH_2NHCOOCH_2CH(OH)R$ avec un radical R donneur et un carbazate secondaire $NH_2NHCOOCH(R)CH_2OH$ avec un radical R attracteur.

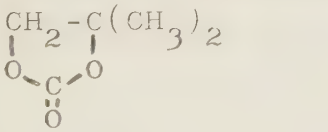
Au contraire si le mécanisme II prédomine, on obtiendra un résultat opposé.

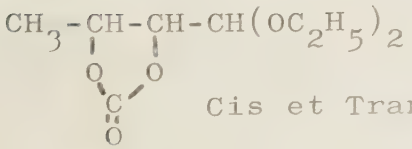
Dans le travail qui suit nous étudierons successivement l'action de l'hydrate d'hydrazine sur les carbonates cycliques de type



avec R = { CH_3 ; CH_2OH ; $CH_2OC_6H_5$; C_6H_5 ; $CH(OC_2H_5)_2$; CH_2Cl.

Nous examinerons ensuite le cas de quelques carbonates ayant deux substituants:





Cis et Trans

Dans ce cas il nous faudra tenir compte de l'encombrement des substituants, et nous essayerons d'expliquer les résultats obtenus à la fois par des considérations électroniques et des considérations stériques tenant compte de la structure du carbonate utilisé.

CHAPITRE II

- A - ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE SUR LE CARBONATE DE PROPYLENE MOLE A MOLE

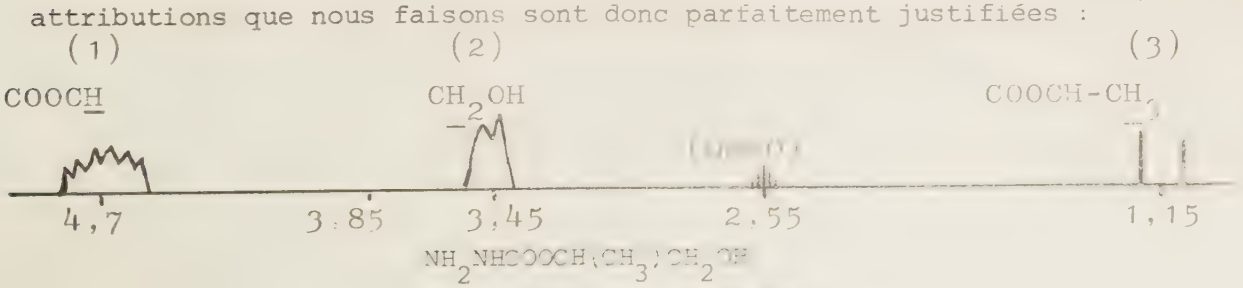
$(R = CH_3)$

DE STEVENS et Coll (49) sans solvant et à 0°C obtiennent une huile jaune clair qu'ils ne purifient pas et qu'ils supposent être après différents tests, le carbazate de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle $NH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$.

Dans un brevet (50) le même carbazate est préparé au reflux du méthanol avec un rendement de 16,5%. C'est un solide. F=89-91°C

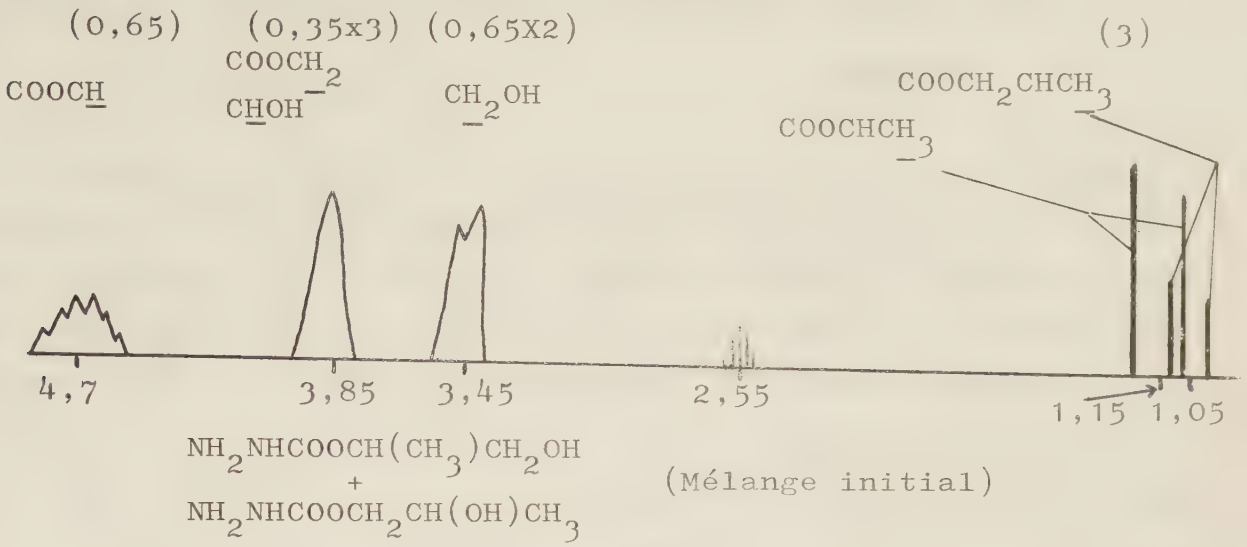
Dans le méthanol à température ordinaire, nous avons obtenu un solide fondant entre 56-61°C dont l'analyse tend à confirmer la formule brute, mais dont le spectre de R.M.N. permet de distinguer les deux isomères $NH_2NHCOOCH(CH_3)$-CH_2OH (65%) et $NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_3$ (35%)

Par recristallisations successives nous avons obtenu le carbazate secondaire $NH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$ F = 91°C à l'état pur avec un rendement de 28,5% calculé à partir du carbonate.
L'autre isomère n'a pu être isolé à l'état pur; il reste toujours souillé du carbazate secondaire.
Un mélange contenant 60% de carbazate primaire et 40% de carbazate primaire a été obtenu; sa purification en vue d'obtenir le carbazate primaire n'a pas abouti.
La chromatographie sur plaque en couche mince ne sépare pas les isomères : on obtient une seule tache.
Les spectres de R.M.N. après déplacement des protons échangeables à l'acide sont schématisés ci-après; Le groupe -COO- induit un déplacement important vers les champs faibles. Ainsi observe-t-on dans les esters aliphatiques des déplacements chimiques respectifs de 5 ppm pour le proton tertiaire de -COOCH et 4,15 pour les protons de méthylène de $-COOCH_2$ alors que pour les alcools aliphatiques on observe 3,8 à 4 pour CH-OH et 3,55 pour CH_2OH. Les attributions que nous faisons sont donc parfaitement justifiées :



$NH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$
Carbazate secondaire

Le spectre de R.M.N. du mélange montre en plus un massif vers 3,85 ppm :



$NH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$
+
$NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_3$

(Mélange initial)

Pour les protons du méthyle on observe un déplacement de 0,1 ppm vers les champs faibles quand on passe du carbazate primaire $NH_2NHCOOCH_2CH(OH)\underline{CH_3}$ au carbazate secondaire $NH_2NHCOOCH(\underline{CH_3})$-$CH_2OH$. Cela est une confirmation de leur structure puisque dans le carbazate secondaire le méthyle est plus proche du groupe carboxy que dans le carbazate primaire.

Des essais sans solvant à 0°C ont été faits soit en faisant tomber goutte à goutte le carbonate dans l'hydrazine soit inversement on obtient comme DE STEVENS une huile dont le spectre I.R. montre qu'elle ne contient plus de carbonate. Sa cristallisation s'amorce plus ou moins rapidement pour donner après séchage un produit de même point de fusion que celui obtenu plus haut et un spectre de R.M.N. montrant le même pourcentage des deux carbazates isomères.

Des essais dans le méthanol à basse température ont été faits. A -30°C la réaction apparemment ne se fait pas. A - 20°C elle se fait très lentement et là encore, on obtient le même pourcentage d'isomères.

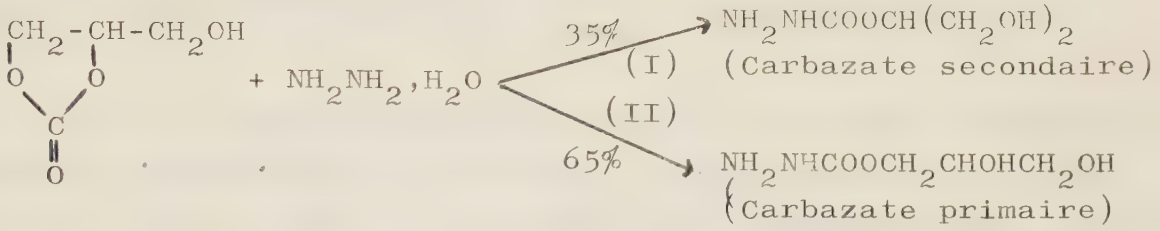
Nous avons pu donc dans ce cas déterminer la constitution d'un mélange que DE STEVENS désigne comme une huile et qui se compose de deux produits cristallisables bien définis.

L'obtention prépondérante du carbazate secondaire serait donc en faveur du mécanisme II (p.34).

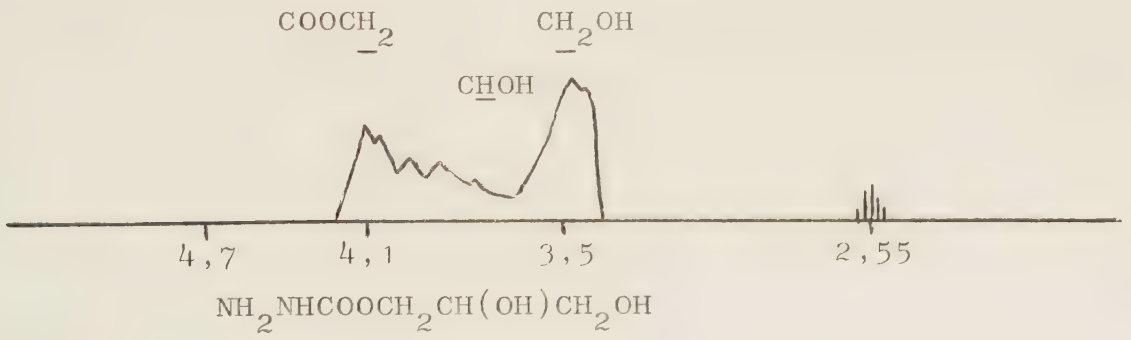
B. ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE SUR LE CARBONATE D'(HYDROXYMETHYL) ETHYLENE.

(R = CH_2OH)

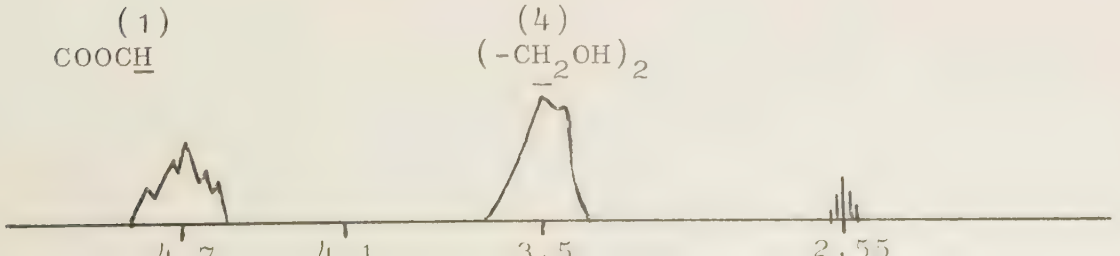
La littérature des brevets (50) donne comme produit de réaction, au reflux du méthanol, le carbazate primaire F=106-110°C; rendement 47%.
Nous avons obtenu dans le méthanol à température ordinaire avec 94% de rendement un produit de pF = 99 à 103°C dont le spectre de R.M.N. montre qu'il est composé de 65% de carbazate primaire pour 35% de carbazate secondaire.



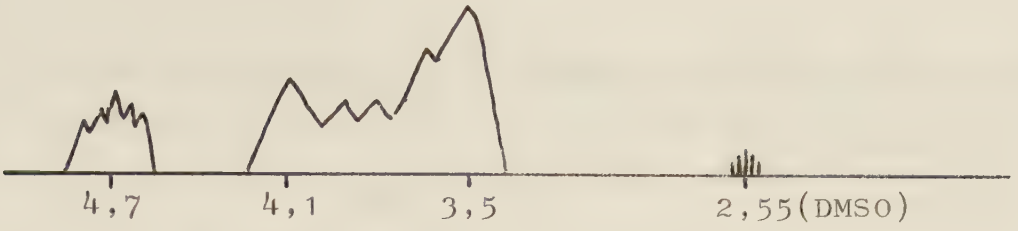
Par recristallisation on obtient le carbazate primaire de pF = 109°C avec un rendement de 40%.
Le carbazate secondaire est isolé en faible quantité, puis obtenu avec 10% de rendement par ensemencement (pF = 138°C)
Les analyses élémentaires quantitatives confirment la formule brute des deux carbazates isomères.
Les spectres de R.M.N. des deux isomères et de leur mélange après déplacement des protons échangeables à l'aide sont schématisés ci-après :



$NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OH$



(0,35) (5+4x0,65)



$NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OH$

\+ (Mélange initial)

$NH_2NHCOOCH(CH_2OH)_2$

Une étude a été faite comme précédemment en variant les conditions expérimentales. Si on observe la cristallisation accidentelle du carbazate secondaire à l'état presque pur sans doute à cause de son point de fusion relativement élevé, l'analyse ultérieure par R.M.N. du produit entier homogénéisé permet de montrer que les pourcentages d'ouverture sont toujours identiques quelques soient les conditions expérimentales.

Nous avons obtenu les deux carbazates isomères et déterminé leur structure.
Le radical R (= CH_2OH) étant inducteur attracteur, l'obtention préférentielle du carbazate primaire est comme précédemment en faveur du mécanisme II.

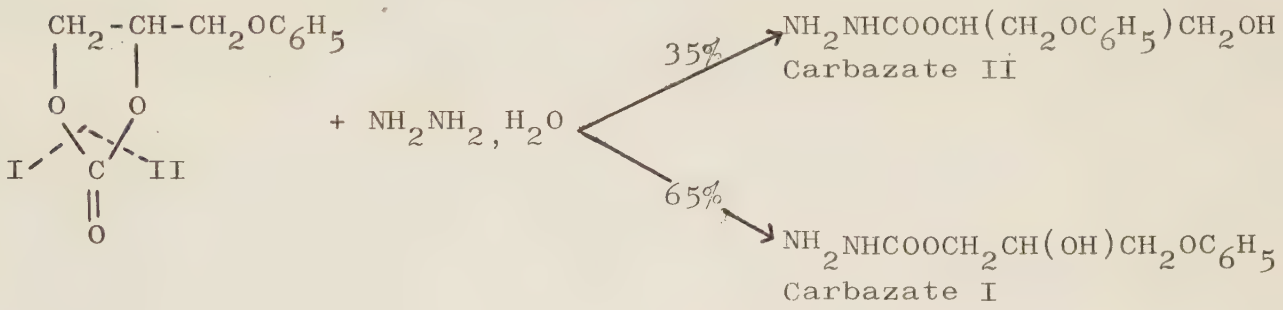
x x

x

-C- ACTION DE L'HYDRAZINE SUR LE CARBONATE DE (PHENOXYMETHYL)-METHYLENE

($R=CH_2OC_6H_5$)

La littérature ne donne aucun renseignement à ce sujet.
Nous avons obtenu un mélange des deux carbazates isomères dont le spectre de R.M.N. montre qu'il est formé de 65% de carbazate primaire et 35% de carbazate secondaire :



L'analyse qui a été faite est en accord avec la formule brute des deux carbazates.
Nous avons isolé successivement le carbazate I (pF = 119°C, R^{dt} = 43,5%) et le carbazate II (pF = 124°C, Rdt 6,5%)

Les spectres de R.M.N. des deux isomères sont schématisés page suivante.

(5) (5)

C_6H_5 CHOH

$COOCH_2$ $CH_2OC_6H_5$

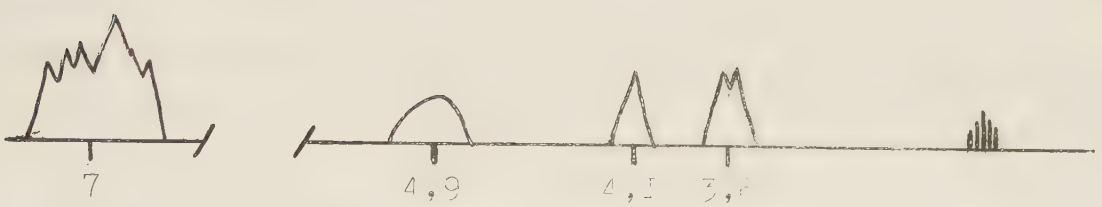
$NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$

---

(5) (I) (2) (2)

C_6H_5 COOCH CH_2OH

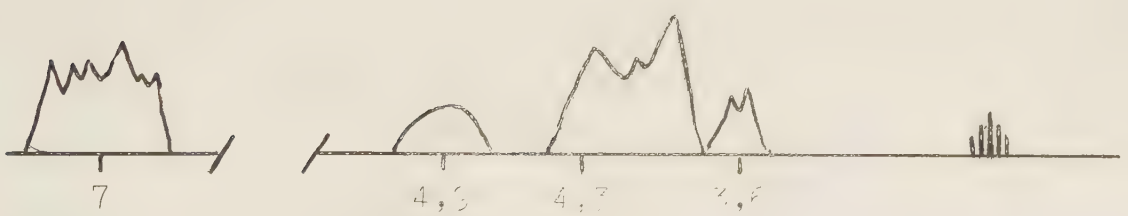
$CH_2OC_6H_5$



$NH_2NHCOOCH(CH_2OC_6H_5)CH_2OH$

---

(5) (0,35) (5+4x0,35)



Mélange initial

Des essais ont été faits à froid dans le méthanol et dans le DMF, on ne remarque aucun effet de solvant ni de température.

L'obtention préférentielle de carbazate primaire pour un radical $R = CH_2O\,C_6H_5$ attracteur est donc encore en faveur du mécanisme II.

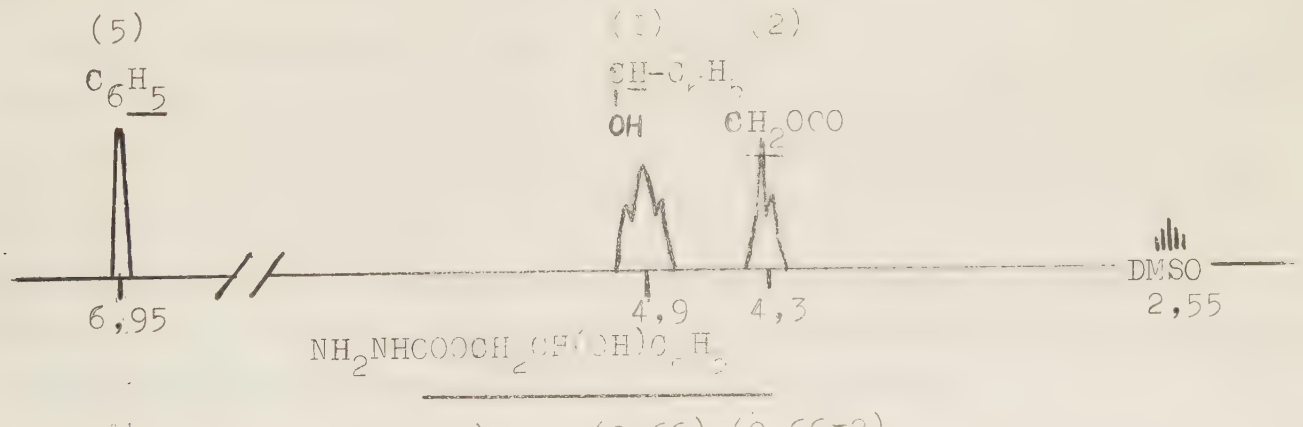
- D. ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE SUR LE CARBONATE DE PHENYLETHYLENE

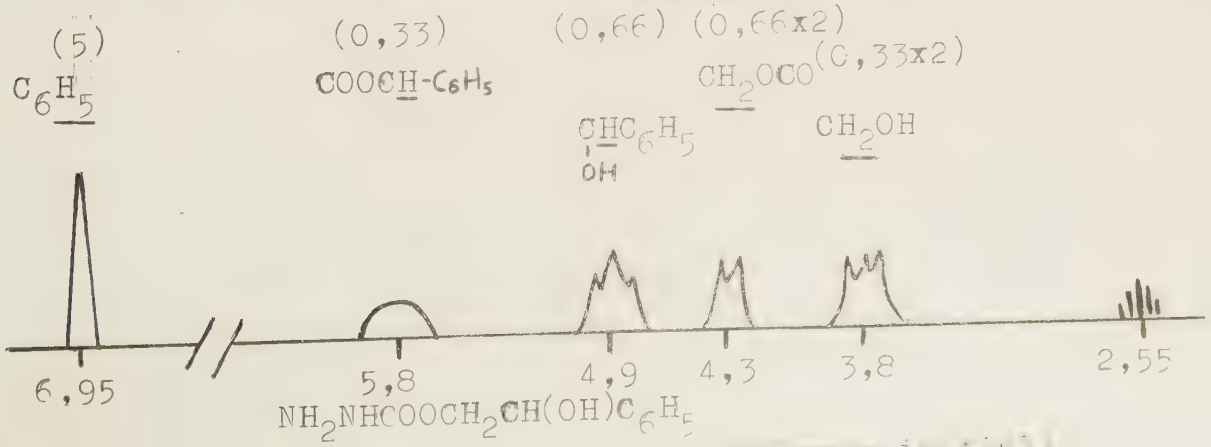
($R = C_6H_5$)

Dans un brevet (51) l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le carbonate de phényléthylène est supposée de donner le carbazate de phényl-2 hydroxy-2 éthyle.

Ni la preuve de structure, ni le rendement ne sont donnés. Nous avons refait cette préparation. A température ordinaire ou à froid, nous avons obtenu avec 93% de rendement un solide de pF 115°C dont l'analyse confirme la formule brute.

L'étude du spectre de RMN permet de distinguer le carbazate primaire (67%) et le carbazate secondaire (33%).
La purification du mélange par recristallisation a permis d'obtenir le carbazate primaire pur avec un rendement de 31% calculé à partir du carbonate.
Les spectres RMN du carbazate primaire et du mélange des deux carbazates sont schématisés ci-après : (DMSO $-CF_3CO_2H$)

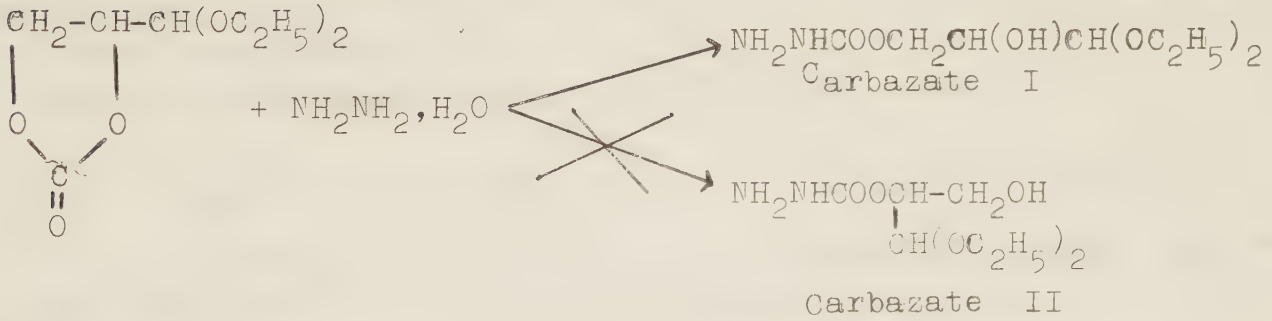




Le groupement phényle pouvant être considéré comme inducteur attracteur l'obtention prépondérante de carbazate primaire est comme précédemment en faveur du mécanisme II.

- E. ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE SUR LE CARBONATE DE (DIETHOXYMETHYL)- ETHYLENE

($R = CH(OC_2H_5)_2$)



On obtient par cristallisation un solide à point de fusion constant dont la formule brute $C_8H_{18}N_2O_5$ est confirmée par l'"analyse quantitative. Le rendement est de 75%.

Le spectre de RMN montre qu'il s'agit du carbazate I

L'évaporation du solvant de cristallisation donne un produit dont le spectre RMN montre en plus des pics et massifs du carbazate I un massif supplémentaire de faible intensité pouvant être attribué au carbazate II qui se forme donc vraisemblablement en faible proportion.

Nous avons donc ici une orientation de la coupure du carbonate qui donne préférentiellement le carbazate primaire, ce qui est en accord avec ce qui a été observé précédemment, le groupement $-CH(OC_2H_5)_2$ étant attracteur.

- F- ACTION DE l'HYDRATE D'HYDRAZINE SUR LE CARBONATE DE (CHLOROMETHYL)-ETHYLENE

(R = CH_2Cl)

Contrairement aux autres réactions de même type cette réaction doit être menée en contrôlant soigneusement la température.

A température ordinaire, on obtient à côté du carbazate attendu obtenu en faible rendement, des produits non identifiés à point de fusion élevé et ne contenant pas de chlore.

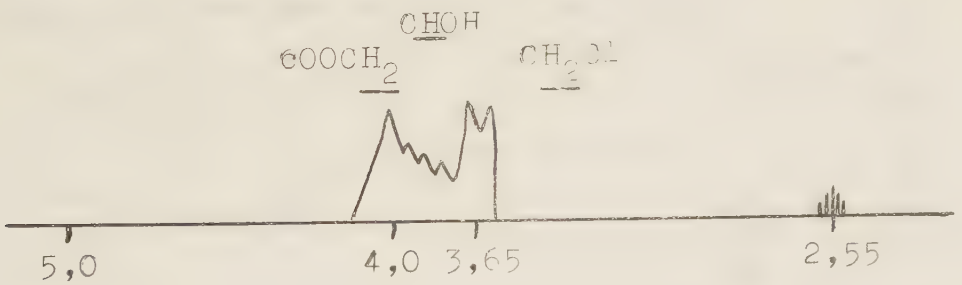
A 0°C, on obtient avec 76,5% de rendement un produit dont l'analyse confirme la formule brute $C_4H_9N_2O_3Cl$.

Le produit apparait stable même à chaud puisqu'il est recristallisable dans l'alcool isopropylique.

Le spectre de RMN montre que l'on a obtenu le carbazate de structure I

$NH_2NHCOOCH_2CH(CH)CH_2Cl$ et non le carabazate de structure II

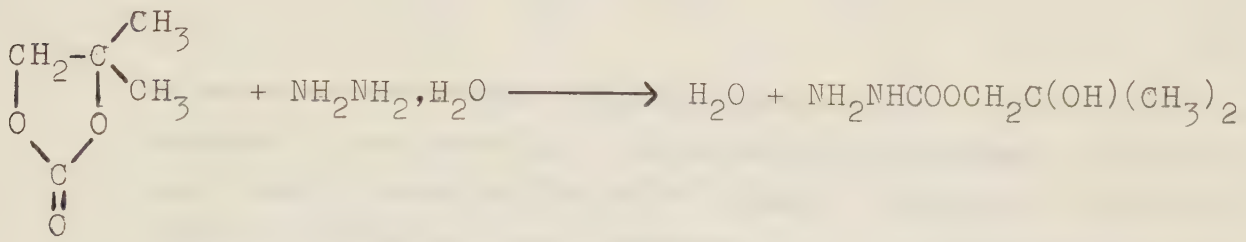
$NH_2NHCOOCH(CH_2Cl)CH_2OH$ qui montrerait un massif vers 5 ppm dû au proton tertiaire $COOC\underline{H}$ du carbazate secondaire :



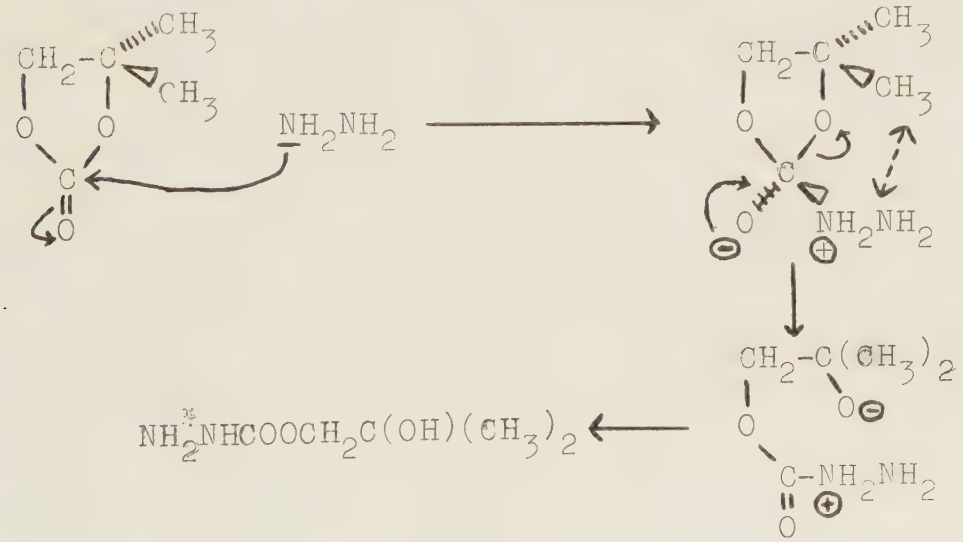
Le groupement $-CH_2Cl$ attracteur oriente donc la réaction pour la formation d'un carbazate primaire. On obtient donc un résultat (du alcool) avec ceux précédemment obtenus

-ACTION DE L' HYDRAZINE SUR LE CARBONATE DE DIMETHYL-1,1 ETHYLENE

On pourrait s'attendre à obtenir, comme dans le cas du carbonate de propylène, préférentiellement le carbazate possédant une fonction alcool I, avec même une plus grande sélectivité puisqu'il y a deux groupes méthyle au lieu d'un.
Il n'en est rien. Nous avons obtenu le carbazate possédant une fonction alcool III avec 78% de rendement :

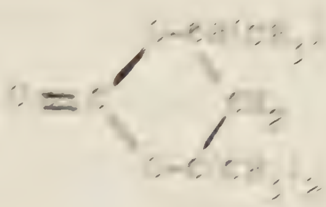


Pour expliquer ce fait nouveau, il nous faut admettre que la position carbonyle est encombrée; dans l'état intermédiaire la rupture de la liaison carbone-oxygène se fait du côté qui décompresse l'état intermédiaire :



Ce résultat apparemment contradictoire mais dû à l'encombrement des deux méthyles n'infirme en rien les propositions précédentes.

B- ACTION DU CARBONATE CYCLIQUE DU TRIMETHYL-1,1,3 PROPANEDIOL-1,3 ET DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE



Ce carbonate semble être attaqué difficilement par l'hydrazine et la réaction n'a pas donné lieu à la formation d'un carbazate cristallisé que ce soit à froid ou à reflux du solvant. On récupère toujours une partie du produit de départ identifié par son point de fusion et son spectre infra-rouge.

J. ACTION DE L'HYDRATE D'HYDRAZINE SUR LES CARBONATES DE METHYL-1 DIETHOXY-2 ETHYLENE CIS ET TRANS

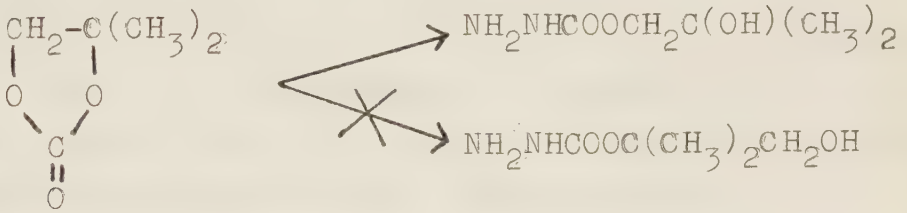
Ces carbonates possédant un groupement donneur d'un côté et attracteur de l'autre on devrait s'attendre à obtenir les carbazates de formule

$NH_2NHCOOCH(CH_3)CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$ érythro (Ia)

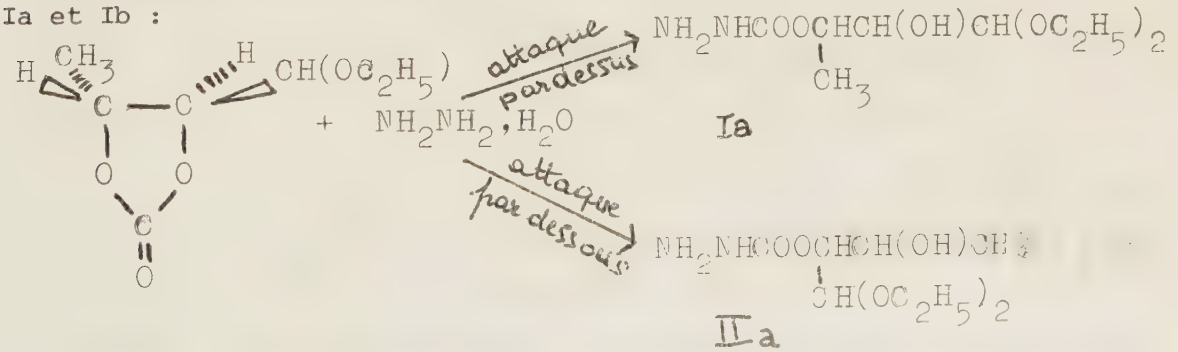
et thréo (IIa) avec une plus grande sélectivité.

De plus, si l'hydrazine attaque indifféremment d'un côté ou de l'autre de la molécule, on devrait s'attendre à observer une moins grande sélectivité dans le cas du carbonate trans que dans le cas du carbonate cis.

En effet nous avons vu précédemment que par action de l'hydrazine sur le carbonate de diméthyl-1,1 éthylène on obtenait seulement, sans doute à cause d'intéractions stériques, le carbazate primaire :



Dans le carbonate trans, si seuls les effets stériques existaient on devrait logiquement observer la formation de quantités égales de deux carbazates Ia et Ib :

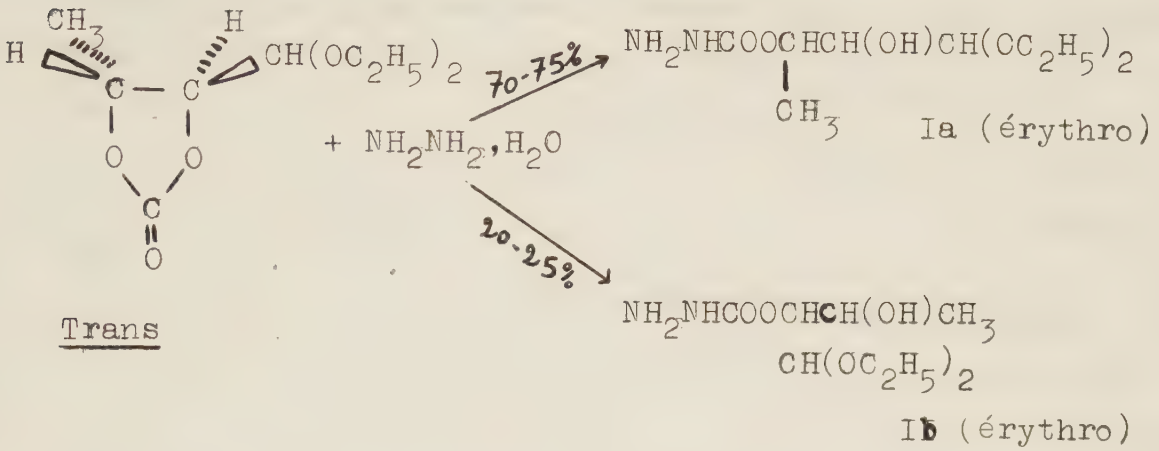


Les effets électroniques devraient donc être modérés par les intéractions stériques.

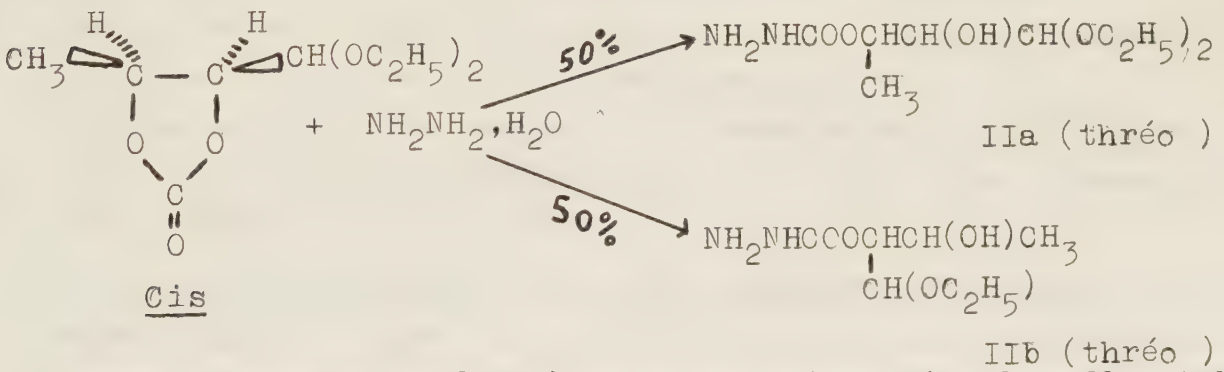
Dans le carbonate cis au contraire, seuls les effets électroniques devrai jouer puisque d'un côté de la molécule il n'y aurait aucune intéraction stérique et de l'autre une intéraction indifférente entre les substituan

Nous allons voir que ces seules considérations ne permettent pas d'expliquer tous les résultats obtenus.

L'action de l'hydrate d'hydrazine sur le carbonate trans conduit après purification, au carbazate de méthyl -1 hydroxy-2 diéthoxy-3,3 propyle (Ia) avec un rendement de 43% . La comparaison de spectre R.M.N. avec le spectre R.M.N. du carbazate non purifié permet d'avancer les pourcentages suivants :



L'action de l'hydrate d'hydrazine sur le carbonate cis paraît être moins sélective . La recristallisation permet d'obtenir le carbazate de diéthoxyméthyl-1 hydroxy-2 propyle (IIb) avec 23% de rendement. La confrontation de son spectre R.M.N. avec celui du mélange non purifié permet de constater que l'on obtient approximativement la même quantité de deux carbazates isomères :

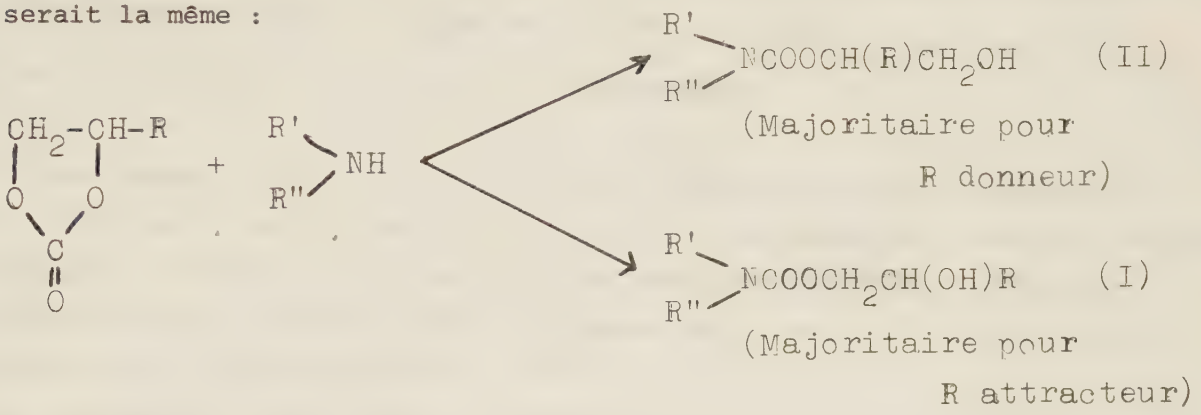


Le premier résultat est conforme à ce que nous avions prévu :les effets inducti devant aboutir à une plus grande sélectivité, sont en partie modérés par les effets stériques pour donner une sélectivité moyenne.

Par contre dans le cas du carbonate cis , le résultat obtenu n'est pas expliqué par les considérations exposées plus haut; nous avons vu, dans l'étude du spectre R.M.N. du carbonate cis, que les intéractions stériques des deux substituants dans le carbonate cis induisent une distortio n du cycle. Ceci pourrait expliquer que les liaisons C-O plus tendues, se rompent plus facilement, ce qui diminuerait la sélectivité.

ACTION D'AMINES ET DE L'AMONIAQUE SUR QUELQUES CARBONATES CYCLIQUES DISSYMETRIQUES

Dans le chapitre précédent, nous avons observé une crientation de l'ouverture des carbonates dissymétriques par l'hydrazine. Il était logique de penser que si l'on remplaçait l'hydrazine par une amine, l'orientation serait la même :



Ainsi dans le cas où R est donneur on devrait observer la formation majoritaire du carbamate secondaire II et dans le cas où R est attracteur la formation majoritaire du carbamate primaire I .

La littérature , et spécialement la littérature des brevets est relativement abondante à ce sujet. La plupart du temps un seul carbamate est supposé se former , mais aucune preuve de structure n'est avancée.

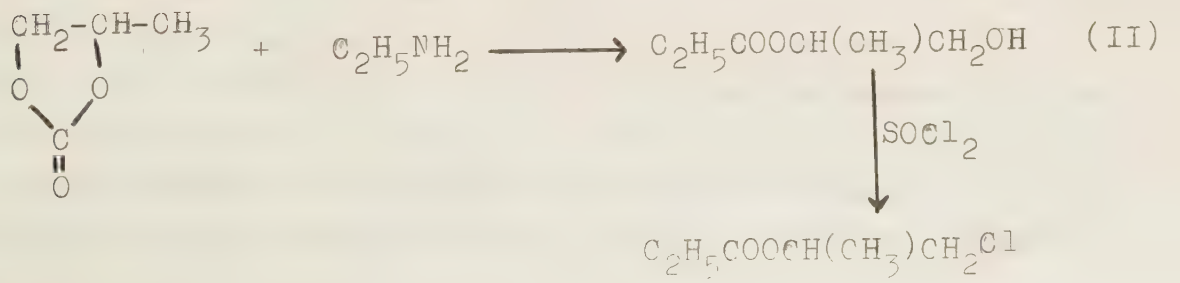
Dans la cas du carbonate de propane diol-1,2 (R = CH_3) on s'attendrait à obtenir préférentiellement le carbamate secondaire II .

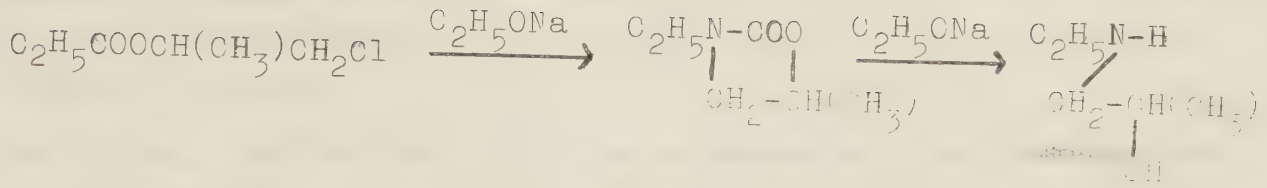
L'action de l'éthylamine aqueuse sur ce carbonate paraît avoir été l'un des seuls cas soigneusement étudié pour lequel des preuves sont proposées.

Aussi l'examinons-nous en premier.

A - ACTION DE L'ETHYLAMINE AQUEUSE SUR LE CARBONATE DE PROPYLENE

NAJER et Coll (52) après avoir effectué la suite de réactions indiquées ci-dessous concluent avoir obtenu le carbamate secondaire de structure II :





Par contre BAISER et Coll (53) semblent montrer que l'action sur le carbonate de propane diol-1,2 donne non pas uniquement le carbamate de structure I mais un mélange des deux carbamates isomères dans lequel l'isomère I

$C_2H_5NH-COOCH_2CH(OH)CH_3$ prédomine.

En effet ces auteurs, s'ils n'ont pas réussi à séparer les deux isomères du mélange réactionnel, les ont cependant synthétisés séparément par une autre méthode; la comparaison des spectres I.R. et des constantes physiques des isomères, du mélange réactionnel et de leurs phényluréthanes leur a montré sans équivoque que le produit était un mélange de deux isomères.
Quant au pourcentage relatif des deux isomères les auteurs l'ont déduit du coefficient d'extinction en infra-rouge pour deux bandes d'absorption de longueurs d'onde respectives 9,25 μ soit 1075 cm^{-1} pour l'isomère II et 9,5 μ soit 1053 cm^{-1} pour l'isomère I dans le chlorure de méthylène.

Le pourcentage donné par les auteurs est 36,4 - 34,3% pour l'isomère II et 63,6 - 65,7% pour l'isomère I.
Enfin un brevet (54) donne pour le carbamate la structure I

$C_2H_5NH-COOCH_2CH(OH)CH_3$ sans doute en s'inspirant de la publication précédente.
Ces résultats sont donc en contradiction avec nos prévisions.
Nous avons alors préparé à nouveau le mélange de carbamates isomères.
La méthode employée par NAJER et Coll. puis par BAISER et Coll. nous a donné 80% de rendement.
Le spectre I.R. dans le même solvant que celui employé par les auteurs ou d'ailleurs dans le CCl_4 ou le chloroforme présente bien deux bandes à 1075 et 1053 cm^{-1} que nous attribuons respectivement aux vibrations de déformation d'alcool primaire et d'alcool secondaire. Ces bandes ne sont pas complètement résolues.
Nous avons soumis le produit à l'analyse par RMN. C'est qu'en effet cette méthode nous a permis de déterminer de nombreuses structures de carbazates. On trouve ainsi par l'intégration un pourcentage de 60% de l'isomère II et 40% de l'isomère I.

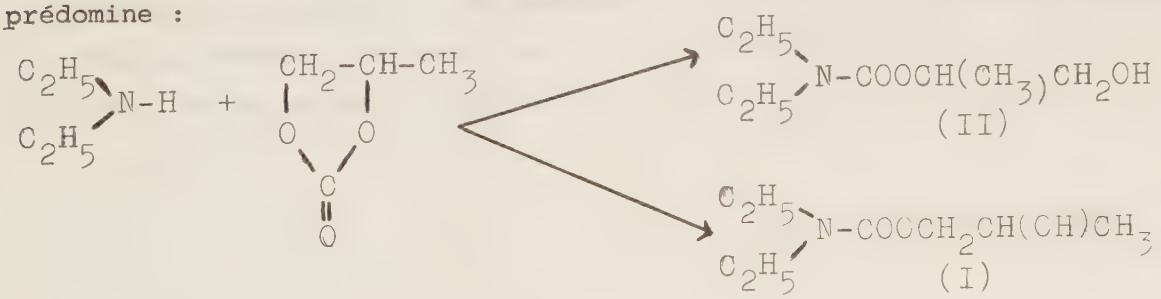
L'éthylamine commerciale étant en solution aqueuse on obtient, une solution aqueuse de carbamates isomères. Nous avons fait le spectre de R.M.N. directement sur cette solution aqueuse et sur une solution dans le chlorure de méthylène obtenue par extraction.

Une synthèse a été réalisée à -10°C dans le méthanol et l'eau comme solvants. Le spectre de R.M.N. de la solution aqueuse obtenue après évaporation à froid du méthanol a été enregistrée ainsi que le spectre du produit distillé.

Par crainte d'isomérisation en cours de distillation même sous vide poussé, nous avons dans tous nos essais, enregistré le spectre avant distillation; ce qui nous a donné des résultats concordant avec ceux obtenus après distillation : Tous les spectres R.M.N. accusent des pourcentages compris entre 59,5 et 63% pour l'isomère II.
Les différences observées dans ces derniers chiffres ne sont donc pas significatives, compte-tenu de la précision de l'appareil.
Ceci prouve que l'on obtient le même pourcentage d'isomère à froid ou à température ordinaire qu'il n'y a pas d'isomérisation à la distillation.
L'ouverture du carbonate se fait bien selon nos prévisions. Le résultat obtenu par BAISER et Coll. est donc entaché d'erreur sans doute à cause de la méthode employée qui est moins précise étant donné la proximité des bandes d'absorption utilisées.

B. Action de la diéthylamine anhydre sur le carbonate de propylène

L'action de la diéthylamine sur le carbonate de propylène doit logiquement donner un mélange de carbamates isomères dans lequel le carbamate secondaire II prédomine :



KOREN'KOVA et Coll. (55) donnent les constantes du carbamate secondaire obtenu par la même réaction.
La diéthylamine réagit lentement à chaud sur le carbonate de propane diol-1,2. La distillation donne avec 80% de rendement un produit dont les constantes sont sensiblement identiques à celles du produit de KOREN'KOVA et Coll.

Mais le spectre de RMN montre que le produit est formé de 64% de carbamate secondaire II et 36% de carbamate primaire I. Le spectre de RMN du produit avant distillation donne sensiblement les mêmes résultats.
Ce résultat est donc en accord avec nos prévisions et ne semble pas corroborer les résultats de KOREN'KOVA.

C-Action de l'Ammoniaque sur le carbonate de propylène

L'action de l'ammoniaque concentrée sur le carbonate de propylène a été étudiée les auteurs ne semblent pas d'accord sur la structure du produit obtenu.
Dans deux publications la structure donnée est de type II :

$NH_2COOCH(CH_3)CH_2OH$

La première est un brevet américain (56) par action de l'ammoniaque à 25-30°C sur le carbonate de propane diol-1,2.
La deuxième est décrite par NAJER et Coll. (52) qui font agir l'ammoniaque à 0°C.
Dans ces deux publications le produit obtenu est liquide. KOREN'KOVA et Coll. (55) donnent les constantes du carbamate de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle (structure II). C'est un solide de point de fusion égal à 30°C.
Enfin dans un brevet français (54) pour la même réaction, mais avec un mode opératoire légèrement différent, les auteurs obtiendraient le carbamate primair de structureI.
Les auteurs ne proposent aucune preuve de structure.
Nous avons refait cette réaction; l'ammoniaque réagit à température ordinaire sur le carbonate de propane diol-1,2. Une fois la réaction terminée la solution aqueuse du carbamate a été soumise à la RMN. on trouve ainsi un pourcentage de 41% de carbamate de structure I $NH_2COOCH_2CH(OH)CH_3$
pour 59% de carbamate de structure II $NH_2COOCH(CH_3)CH_2OH$

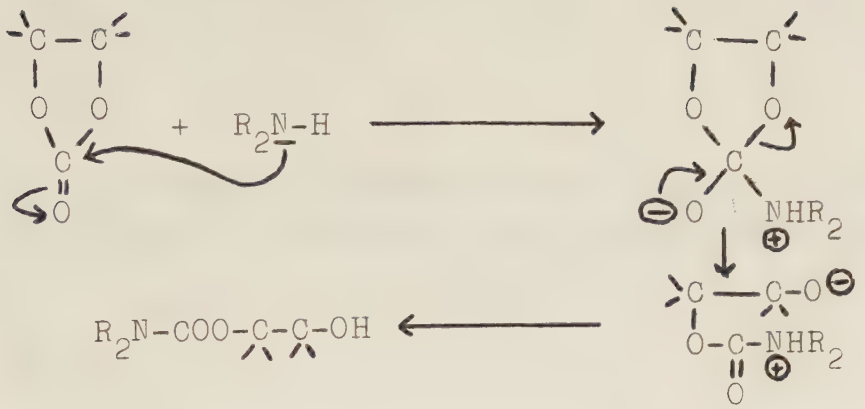
D - Action de l'éthylamine aqueuse sur le carbonate de (Phénoxyméthyl)éthylène

($R = CH_2OC_6H_5$)

BAISER et Coll. (53) font agir l'ammoniaque sur le carbonate d'(orthométhoxyphényl)éthylène ($R = o.CH_3OC_6H_4-CH_2-$)
Ils isolent du milieu réactionnel les deux carbamates isomères, le carbamate de structure I $o.CH_3OC_6H_4CH_2-CH(OH)CH_2O-CONH_2$ étant obtenu majoritairement.
De même CLEAVER et KUSICK (51) font agir l'ammoniaque sur le carbonate de phényléthylène ($R=C_6H_5$) . Les auteurs isolent du milieu réactionnel les deux carbamates isomères, en obtenant aussi de façon prépondérante le carbamate primaire $NH_2COOCH_2CH(CH)C_6H_5$.
Dans un cas comme dans l'autre les auteurs ont synthétisé séparément les carbamates isomères par des synthèses non équivoques. L'obtention prépondérante de carbamates primaires semble donc solidement établie.
Dans une étude sommaire que nous avons effectuée sur l'action de l'éthylamine aqueuse sur le carbonate de (phénoxyméthyl)éthylène nous avons obtenu un résulta comparable. En effet le spectre de R.M.N. du solide obtenu montre que l'on obtient les deux carbamates isomères dans la proportion de 68% pour l'isomère de structure I $C_2H_5NH-COOCH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$
et 32% pour l'isomère de structure II $C_2H_5NH-COOCH(CH_2OC_6H_5)CH_2OH$

Ceci est donc en accord avec nos travaux sur l'hydrazine et avec le données de la littérature pour un radical R donneur.

Soit dans le cas de l'hydrazine, soit dans le cas des amines, il semble donc bien établi que leur action sur les carbamates cycliques d'αdiols est orientée par la présence d'un substituant sur le cycle du carbonate cyclique;
Dans le cas où on a un substituant donneur, on observe la formation prépondérant d'un carbazate ou d'un carbamate secondaire (structure II), tandis que si le substituant est attracteur le carbazate ou le carbamate formé de façon majoritaire est primaire (structure I).
Ces résultats peuvent être expliqués par un mécanisme de réaction dans lequel l'étape déterminante est la formation d'un ion alcoolate :



Dans le cas où on a deux substituants, il faut en général faire appel à des intéractions stériques pour expliquer les résultats obtenus.

CH. IV -CONDENSATIONS DE CARBAZATES SUR LES ALDEHYDES ET LES CETONES

Ce furent THIELLE et LACHMAN (57) puis DIELS (58) qui firent réagir en premier les carbazates de méthyle et d'éthyle sur l'aldéhyde benzoïque :

$$C_6H_5CHO + NH_2NHCOOR \longrightarrow H_2O + C_6H_5CH=NNHCOOR$$

$R = CH_3$; C_2H_5

Plus récemment RABJOHN et BARNSTOFF (59) ont fait réagir systématiquement en assez grand nombre des aldéhydes et des cétones sur les carbazates de méthyle et d'éthyle.

Les auteurs obtiennent,dans certains cas,une huile ou un mélange de solides non identifiés.

Dans la majorité des cas ils obtiennent le dérivé attendu.

La condensation de carbazates hydroalcylés sur quelques aldéhydes aromatiques est décrite par DELABY et Coll (44), par HAUSER (60), dans un brevet (50), et par DE STEVENS (49)

La condensation de l'aldéhyde anisique sur le carbazate de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle faisant dans la littérature l'objet d'une publication,nous en traiterons en premier lieu (A)

Nous exposerons ensuite les autres cas avec le même carbazate et d'autres carbazates.

Les composés obtenus sont tous nouveaux (B)

Le cas du carbazate de dihydroxy-2,3 propyle, donnant lieu à une réaction particulière, sera exposé séparément (C)

RABJOHN et BARNSTOFF (59) préconisent l'emploi d'une trace d'acide acétique.

Nous n'avons pas constaté de différence dans l'obtention des dérivés.

La présence de protons ne semble donc pas catalyser cette réaction.

A - Condensation de l'aldéhyde anisique sur le carbazate de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle

Nous avons obtenu,avec un rendement quasi quantitatif le paraméthoxybenzylidène -3 carbazate de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle (II) dont l'analyse centésimale correspond à la formule brute et dont les spectres I.R. et de R.M.N. confirment la structure :

$$ArCHO + NH_2NHCOO(CH_3)CH_2OH \longrightarrow \underset{\text{II}\quad F = 134°C}{ArCH{=}NNHCOOCH(CH_3)CH_2OH} + H_2O$$

$$Ar = p.CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}$$

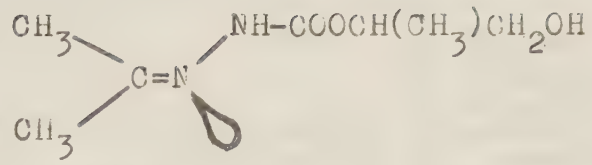
DE STEVENS et Coll. (49) auraient obtenu le même produit avec un rendement de 45% en condensant directement l'anisaldéhyde sur l'huile obtenue par l'action de l'hydrate d'hydrazine sur le carbonate de propylène.
Le produit décrit par les auteurs, de pf = 103 -105°C très inférieur à celui du produit que nous avons obtenu (pf = 134°C), a une analyse correspondant à la formule brute du produit attendu, et les auteurs l'ont trouvé homogène à la chromatographie sur papier.
Ils pensaient donc avoir obtenu le dérivé carbazate secondaire (II) mais tout donne à penser, puisque, comme nous l'avons vu Ch. II A (p35), l'huile obtenue est un mélange des deux carbazates isoméres, que le produit isolé par ces auteurs est un mélange des deux dérivés I et II des carbazates isomères :

$$\left.\begin{matrix} NH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OH \\ + \\ NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_3 \end{matrix}\right\} \xrightarrow{ArCHO} \left\{\begin{matrix} ArCH{=}NNHCOOCH(CH_3)CH_2OH \\ + \\ ArCH{=}NNHCOOCH_2CH(OH)CH_3 \\ I \quad + \quad II \end{matrix}\right. \quad F = 103\text{-}105°C$$

$$Ar = p.CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}$$

B - Autres condensations

L'acétone et le diéthylcétone donnent par condensation sur le carbazate de méthyl -1 hydroxy-2 éthyle, des liquides qui cristallisent lentement mais dont les points de fusion sont bas et mal définis malgré les recristallisations.
Dans le cas de l'acétone on obtient cependant des spectres tout à fait compatibl avec la structure attendue :

= I,86 (a) 

= I,97 (b)

Spécialement on observe en R.M.N. pour les protons des groupements méthyle en α de la liaison >C = N- deux déplacements différents. Suivant les indications de KARABATSOS et Coll. (61) pour la phényl-hydrazone de l'acétone nous attribuons le signal ayant le plus fort déplacement vers les champs faibles au méthyle(b) en trans (δ = 1,97) par rapport au groupe -NHCOOR-

La différence est de 0,11 ppm ($CDCl_3$); KARABATSOS et Coll.observe 0,06 à 0,28 ppm dans les solvants non aromatiques.

L'action des carbazates de dihydroxy-2,3 propyle et d'hydroxy-2 chloro-3 propyl sur l'acétone, le formol en solution aqueuse, l'acroléïne, l'oxyde de mésityle, l'acétophénone et la benzoïne n'ont pas permis d'isoler les dérivés cristallisé attendus.

Dans le cas de la benzoïne on récupère une bonne partie du produit de départ.

Dans le cas du glyoxal CHOCHO on obtient un mélange de produits cristallisés dont la purification n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Par contre l'action des aldéhydes aromatiques permet facilement l'obtention,ave de bons rendements,de dérivés cristallisés bien définis, aussi nous n'insistons pas et rassemblons sous forme de tableau les résultats (page suivante) ;
l'étude du signal du proton hydroxyle en R.M.N. dans le D.M.S.O. permet dans certains cas de confirmer la structure proposée :

En effet quand la résolution le permet, on observe pour les protons hydroxyle u triplet pour-CH_2OH, un doublet pour >CHOH et un singulet pour >C(OH)

$Ar-CH=N-NHCOOR$

R	Ar	Rdt	Signal du proton hydroxyle en RMN dans le DMSO
$-CH(CH_3)CH_2OH$	C_6H_5-	quantitatif	massif
"	$p.CH_3O-C_6H_4-$	quantitatif	massif
"	$o.HC-C_6H_4-$	55%	massif
$-CH_2CH(OH)CH_2OH$*	C_6H_5-	60%	doublet + triplet séparés
$-CH(CH_2OH)_2$	C_6H_5-	85%	massif
$-CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$	C_6H_5-	80%	massif
"	$o.HO-C_6H_4-$	75%	massif
$-CH_2CH(OH)CH_2Cl$	C_6H_5-	82%	doublet
"	$o.HO-C_6H_4-$	63%	doublet
"	$C_6H_5CH=CH-$	quantitatif	[illegible]
$-CH_2C(OH)(CH_3)_2$	C_6H_5-	42%	singulet

* Nous traitons dans les pages suivantes des particularités remarquées dans l'obtention de ce produit.

+ + +

C - Action de l'aldéhyde benzoïque sur le carbazate de dihydroxy-2,3 propyle

Elle conduit; après purification, au dérivé attendu, avec un rendement de 60%.

$$C_6H_5CHO + NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OH \longrightarrow$$

$$H_2O + C_6H_5CH{=}NNHCOOCH_2CH(OH)CH_2OH$$
(a) (b)

I F = 124°C

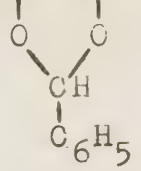
L'analyse centésimale et les spectres correspondent à la formule et à la structure du produit. Spécialement le spectre de R.M.N. dans le D.M.S.O. montre pour le proton hydroxyle (a) de CHOH un doublet et pour le proton (b) de CH_2OH un triplet. Ceci est une confirmation de la structure du carbazate de départ (Ch. II B p37).

On observe également la formation en faible quantité d'un produit correspondant à l'action des deux moles d'aldéhyde benzoïque :

$$2\ C_6H_5CHO + NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OH$$

$$2\ H_2O + C_6H_5CH{=}N{-}NHCOOCH_2CH{-}CH_2$$

II F = 211-2°C



L'analyse centésimale correspond au % calculé.

Le spectre I.R. montre une bande fine d'absorption NH à 3265 cm^{-1} tandis que le composé non acétalisé la montre vers 3210 cm^{-1} et présente en plus une bande large d'absorption attribuable aux liaisons OH.

Le spectre de R.M.N. montre des déplacements chimiques en accord avec la structure proposée.

Ce dérivé se forme également mais avec un rendement de 15% quand on soumet le benzylidène-carbazate non acétalisé (I) précédent à l'action de l'acide chlorhydrique concentré à froid.

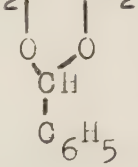
Vraisemblement une partie du N benzylidène-carbazate (I) s'hydrolyse-t-elle pour donner l'aldéhyde benzoïque naissant nécessaire à la formation de l'acétal II :

$$- \; C_6H_5CH{=}N{-}NHCOOCH_2CH(CH)CH_2OH \xrightarrow{H_3O^{\oplus}}$$

$$C_6H_5CHO \; + \; {}^{\oplus}NH_3NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OH$$

$$- \; C_6H_5CH{=}N{-}NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OH \xrightarrow[H^+]{C_6H_5CHO}$$

$$H_2O \; + \; C_6H_5CH{=}N{-}NHCOOCH_2CH{-}CH_2$$



La présence de deux fonctions alcools en α l'une de l'autre dans le carbazate de départ est donc cause de la réaction particulière qui aboutit à la formation d'un acétal. La structure des deux dérivés obtenus est une confirmation supplémentaire de la structure du carbazate de départ.

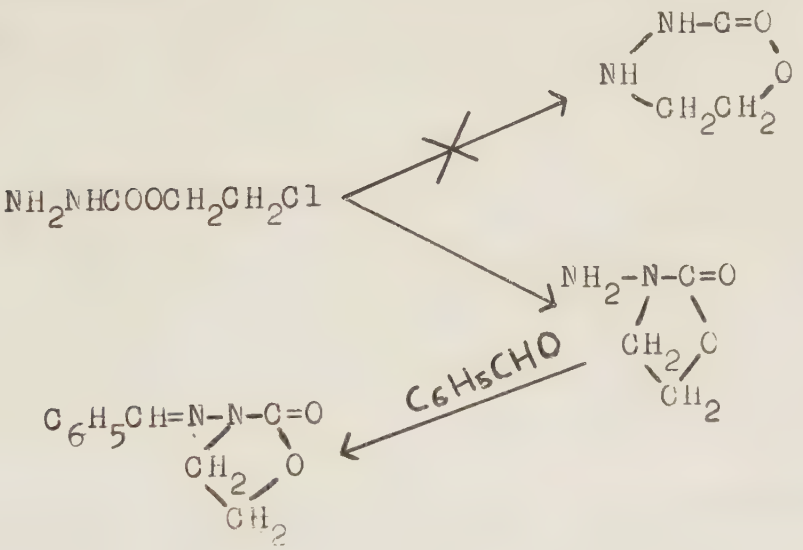
==========

Chap. V

CYCLISATIONS

DELABY et Coll (44) cyclisent le carbazate de chloro-2 éthyle par action de l'éthylate de sodium.

Le produit obtenu réagissant sur l'aldéhyde benzoïque, les auteurs en déduisent avoir obtenu un cycle à cinq sommets laissant un groupe NH_2 libre :



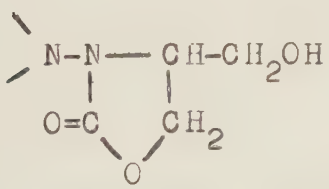
Le carbazate chloré de départ est obtenu par les auteurs précédents en faible rendement par action du chlorure de thionyle sur le carbazate hydroxy-2 éthyle :

$$NH_2NHCOOCH_2CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} NH_2NHCOOCH_2CH_2Cl$$

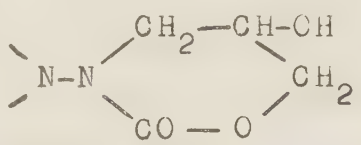
Nous avons tenté sans succès de généraliser cette réaction aux carbazates de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle et de dihydroxy-2,3 propyle.

On observe quelles que soient les conditions expérimentales, la formation d'une quantité importante de soufre, indiquant vraisemblablement une oxydation du groupement NH_2NH-par le chlorure de thionyle.
L'huile visqueuse obtenue par ailleurs, contient du soufre à l'état combiné, sans doute sous forme de sulfites ou chlorosulfites. Aucun produit n'a pu être cristallisé du mélange réactionnel.

Nous savons préparer avec de bons rendements le carbazate d'hydroxy-2 chloro-3 propyle $NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_2Cl$ et ses dérivés sur quelques aldéhydes (p 43 et p 57).
Nous allons voir qu'en milieu basique ce carbazate et ses dérivés conduisent principalement, non pas, comme on aurait pu s'y attendre, à des tétrahydro-oxazines de formule (II) mais à des oxazolidinones de formule (I); les tétrahydro-oxazines se forment vraisemblablement, mais en faible quantité.

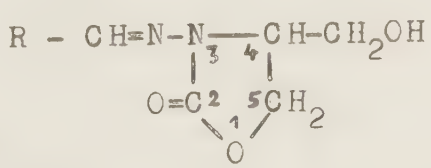


(I)



(II)

Par action de la potasse alcoolique en quantité stoechiométrique et à température ordinaire sur le carbazate d'hydroxy-2 chloro-3 propyle, on obse la précipitation rapide de chlorure de potassium.
L'huile indistillable obtenue n'a pu être cristallisée, mais sa réaction sur les aldéhydes benzoïque et salicylique conduit, après purification des solides cristallisés obtenus, à des oxazolidinones de formule (I) :



Ia : R = C_6H_5

Ib : R = o.HO-C_6H_4

On obtient ainsi la benzylidène-amino-3 hydroxymétyl-4 oxazolidinone-2 (Ia) avec un rendement de 27% et l'orthohydroxybenzylidène-amino-3 hydroxyméthyl-4 oxazolidinone-2 (Ib) avec 25% de rendement; les analyses centésimales correspondent bien aux formules brutes attendues.

L'étude spectrale de ces produits a permis de déterminer leur structure et spécialement que l'on avait bien la formule I et non la formule II :

L'absorption I.R. du carbonyle du produit est située à 1745 cm-1 dans la vaseline et 1780-90 cm^{-1} dans la pyridine, alors que le produit de départ absorbe à 1700 cm^{-1} dans la vaseline et 1740 cm^{-1} dans la pyridine soit une augmentation de la fréquence d'absorption quand on passe du composé acyclique au composé cyclique de 40 à 50 cm^{-1}.

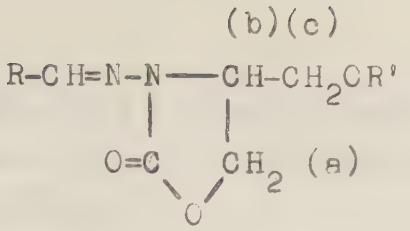
L'étude faite par HALL et Coll. (62) montre que le passage d'un uréthane acyclique à un uréthane cyclique augmente la fréquence d'absorption du carbonyle d'une valeur moyenne de 12 cm^{-1} pour un cycle à six sommets et de 52 cm^{-1} pour un cycle à 5 sommets.

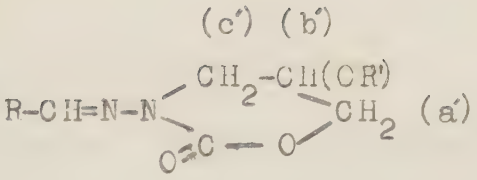
Ceci est donc bien en faveur d'un cycle à cinq sommets.

Les spectres de R.M.N. des produits obtenus montrent, après déplacement du proton alcoolique, deux massifs pour les protons aliphatiques : L'un de déplacement chimique compris entre 4,3 et 4,6 ppm, à une intégration correspondant à trois protons; l'autre massif, de déplacement chimique compris entre 3,5 et 3,9 ppm à une intégration correspondant à deux protons.

Ceci est compatible à la fois avec la structure (I) et la strucutre (II), (voir tableau ci-après)

Par contre les spectres de R.M.N. de l'acétate du produit avec R = C_6H_5 et du diacétate du produit R = $o.HOC_6H_4$, ne montrent pour les protons aliphatiques qu'un seul massif de déplacement chimique compris entre 4,3 et 4,6 ppm ce qui n'est compatible qu'avec la structure (I). Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après :





	Déplacement chimique	nombre de protons	Attribution
Produits non acétylés (R' = H)	4,3 - 4,6	3	(a) et (b) (structure I) ou (a') et (b') (structure II)
	3,5 - 3,9	2	(c) ou (c')
PRODUITS acétylés (R' = $COCH_3$)	4,3 - 4,6	5	(a) (b) et (c)

Dans le cycle à six sommets possédant une fonction alcool secondaire, on observerait pour les acétates un massif vers 5 ppm pour le proton (b'), un massif vers 4,5 ppm pour les protons (a') et un massif vers 3,5 - 3,9 ppm pour les protons (c').
Seule la strucutre I est donc conforme.

Pour R = C_6H_5, cette réaction qui permet d'obtenir l'oxazolidinone pure correspondante (Ia) avec 27 % de rendement, donne un rendement en produit brut de 41%.
Ce produit brut de pF = 143°C, soumis à la chromotographie sur couche mince (C.C.M.) donne deux tâches dont la plus importante à le même Rf que l'oxazolidinone précédente (Ia) de pF 156°C.
L'analyse centésimale de ce mélange est en accord avec la formule brute de l'oxazolidinone Ia.
On pouvait donc penser avoir obtenu le mélange de deux isomères bien définis :
Malheureusement si l'oxazolidinone Ia est obtenue relativement facilement par recristallisation, le deuxième produit, inconnu, n'a pu être isolé ni par recristallisation ni par chromatographie sur colonne.
Le spectre I.R. du mélange montre un carbonyle large et on peut y voir une absorption carbonyle ayant une fréquence plus basse que celle de l'oxazolidinone pure, ce qui correspondrait à un cycle à six sommets.

Le spectre de R.M.N. de l'acétate du mélange montre :

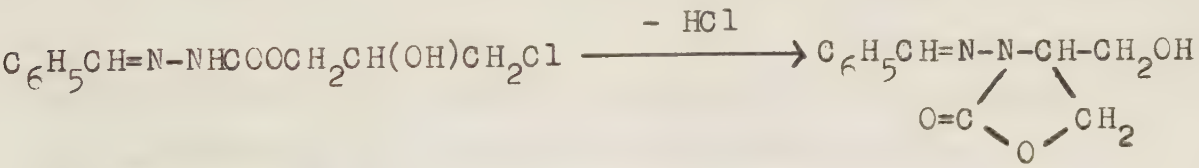
- un massif situé à 5 ppm attribuable à un proton $>C\underline{H}-OCO$ (b' pour $R' = COCH_3$)
- un massif situé à 3,8-4 ppm attribuable aux protons $-CH_2-N$ (c' pour $R' = COCH_3$) mais dont l'intégration n'est que 1,2 fois l'intégration du massif précédent au lieu de 2 fois.
- un massif à 4,3 - 4,6 ppm attribuable aux protons $C\underline{H_2}OCO$ (a') de l'isomère II et aux protons aliphatiques (a) (b) et (c) de l'isomère I.

Le spectre de R.M.N. de l'acétate du mélange ne permet donc pas d'affirmer la présence unique de l'isomère II comme impureté dans l'oxazolidinone.

<u>Autre méthode de préparation de l'oxazolidinone Ia</u>

L'oxazolidinone Ia ($R = C_6H_5$) a été également préparée par cyclisation du benzylidène-3 carbazate d'hydroxy-2 chloro-3 propyle en milieu basique et hydroalcoolique;

On obtient un solide de pF 125-135°C qui C.C.M. donne les deux mêmes tâches que précédemment et dont la purification aboutit à la même oxazolidinone :



On obtient par cette méthode un produit plus impur et sa purification plus difficile ne donne un rendement en oxazolidinone pure que de 15%.

L'action de la potasse alccolique donne un sel qui précipite à température ordinaire.

$$C_6H_5CH{=}N{-}NHCOOCH_2CH(OH)CH_2Cl \xrightarrow{KOH\ -\ C_2H_5OH} \left[C_6H_5CH{=}N{-}\bar{\underline{N}}{-}COOCH_2CH(OH)CH_2Cl\right]^{\ominus} K^{\oplus}$$

Le spectre I.R. montre une absorption carbonyle à 1620 cm^{-1} sensiblement au même endroit que pour le sel de potassium du benzylidène-3 carbazate d'éthyle $\left[C_6H_5-CH{=}N-N-COOC_2H_5\right]^{\ominus} K^{\oplus}$

connu dans la littérature, que l'on prépare de la même façon et dont nous avons fait le spectre I.R..

La cyclisation de ce sel dans l'éthanol conduit au même mélange de produits ... conduit à l'oxazolidinone pure avec un rendement identique.

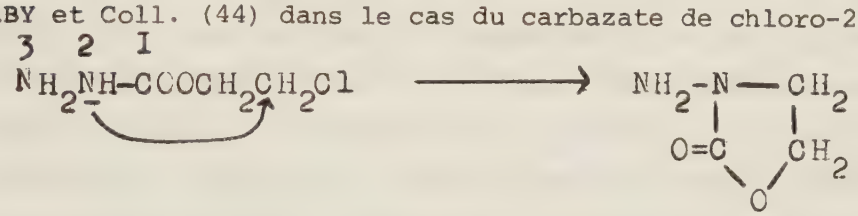
MECANISME

On peut supposer qu'en milieu basique les carbazates ou les benzylidène-3 carbazates réagissent sous la forme d'un anion stabilisé par la proximité du groupe COO :

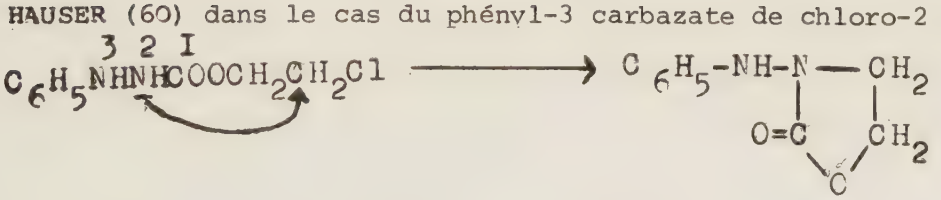
Celà expliquerait que les carbazates se cyclisent toujours par l'azote en 2 et non par l'azote en 3 :

- Dans nos travaux sur le carbazate l'hydroxy-2 chloro-3 propyle
- Dans la littérature :

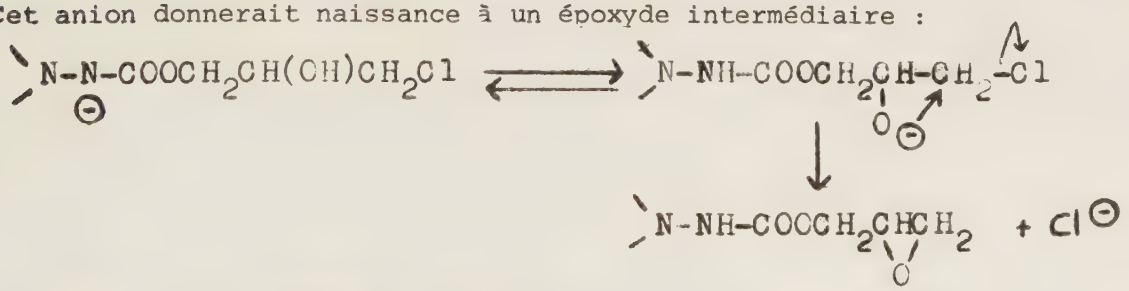
DELABY et Coll. (44) dans le cas du carbazate de chloro-2 éthyle :



HAUSER (60) dans le cas du phényl-3 carbazate de chloro-2 éthyle :



Cet anion donnerait naissance à un époxyde intermédiaire :



La formation de cet époxyde expliquerait la cyclisation en un cycle à cinq sommets, l'attaque basique sur le carbone secondaire se faisant plus facilement que sur le carbonate primaire, à cause de la proximité du groupe $-COOCH_2-$ attracteur :

C O N C L U S I O N

Au cours de notre travail, nous avons étudié une réaction non stéréospécifique d'ouverture d'époxyde. Nous avons expliqué ce résultat par des inductions électroniques au niveau de la molécule de l'époxyde.

Nous avons mis en évidence une fois de plus la capacité du groupe - CCl_3 de se comporter comme un groupe partant.

Puis nous avons montré le caractère d'orientation par effet inducteur d'un radical porté par un carbonate cyclique à cinq sommets. Sans multiplier indéfiniment les expériences, il semble, après l'exposé de nos travaux, que l'on puisse prévoir maintenant le sens de l'orientation de la coupure selon le radical porté par le carbonate.

Ce résultat nous a permis de préconiser un mécanisme de réaction.

Enfin l'étude des réactions de condensation et de cyclisation de carbazates nous a donné l'occasion d'isoler des produits nouveaux. La formation d'hétérocycles à cinq sommets nous a conduit à formuler sous forme d'hypothèse un mécanisme impliquant le passage par une structure époxydique. Des travaux ultérieurs permettront probablement de vérifier cette hypothèse.

PARTIE PRATIQUE

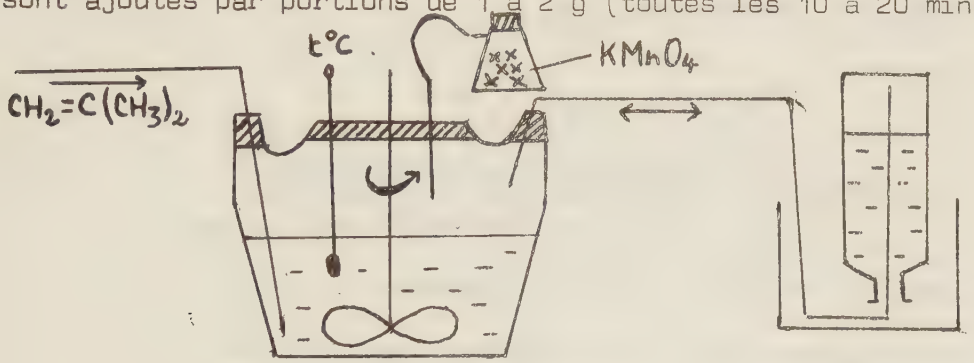
PREMIERE PARTIE

Chapitre I . Méthyl-2 propane-diol-1,2.

Dans un réacteur de deux litres muni d'une agitation,d'un thermomètre, de deux tubes àdégagement,d'une entrée reliée à une fiole à vide et d'un bain réfrigérant capable de maintenir une température de 0 à 2°C,on introduit 600g d'eau et de glace pilée.

L'isobutylène est mis à barboter;l'appareil étant purgé,l'isobutylène en excés est récupéré sur une cuve à eau et est susceptible d'être utilisé si on arrête le barbotage.On peut ainsi controler la vitesse de réaction.Elle est terminée aprés dix à quinze heures selon l'agitation.

Pendant ce temps 58g (0,365 mole)de permanganate de potassium(M= 158) sont ajoutés par portions de 1 à 2 g (toutes les 10 à 20 minutes)



Le mélange réactionnel est filtré sur buchner, essorésoigneusement et lavé deux fois avec 100 ml d'eau bouillante.Le filtrat est saturé avec du carbonate de potassium (800 g environ) ajouté par portions,sous agitation,de manière que la température ne s'élève pas au-dessus de 40°C. L'huile jaune qui surnage est séparée,la phase aqueuse extraite avec trois fractions de 100 ml de chlorure de méthylène.Les fractions,rassemblées,séchées sur sulfate de sodium,donnent par distillation 15 g de produit légèrement jaunâtre.La redistillation donne 12 g (37%) de produit incolore.

E_{18} = 86°C $\qquad n_D^{20}$ = 1,4336

Litt. E_{20} =96°C $\qquad n_D^{20}$ = 1,4350

Chapitre II - 1 - Transdiéthoxy-1,1 butène-2

Selon Organic Syntheses (10)

- 70g(1 mole) de crotonaldéhyde.
- 148 g(1 mole) d'orthoformiate d'éthyle.
- 1 g de nitrate d'ammonium - 50 ml d'éthanol bouillant.

Aprés 12 heures de contact,on ajoute 2 g de carbonate de sodium. Les sous produits sont évaporés sous vide .On obtient 90 à 100 g (60-70%) d'acétal exempt d'orthoformiate(pic à 4,95 ppm en RMN)

E_{28}= 68 - 70°C n_D^{20} = 1,4116

Litt. E_{760}= 145- 147°C n_D^{20} = 1,411

- 2- Diéthoxy-1,1 butanediol-2,3 thréo

Par action du permanganate de potassium sur l'alcène correspondant selon la méthode habituelle(5)

C P P V colonne:D E G S à 130°C gaz vecteur: H_2, 60 ml/mm

- 1ère distillation:Colonne vigreux de 15 cm $E_{0,15}$=50-74°C n_D^{20} = 1,4320.Temps de rétention:Diol 10mm ;Impuretés 2,5 et 6 mm
- 2ème distillation:Colonne vigreux de 30 cm $E_{0,15}$=74°C n_D^{20}= 1,4361

- 3 - Diéthoxy-1,1 dibromo-2,3 butane.

- 32g(0,2 mole) de brome (M= 160)(13 ml)
- 14g (0,2 mole) de crotonaldéhyde (M = 70)
- 30 g (léger excés)d'orthoformiate d'éthyle (M = 148)

Le brome est introduit précautionneusement dans le crotonaldéhyde en refroidissant et en agitant.L'addition terminée,l'orthoformiate est introduit.Aprés 30 mm de contact on obtient par distillation rapide 52 g de produit brut contenant l'orthoformiate en excés.Aprés redistillation on obtient 32 g (50%) de dérivé dibromé dont l'analyse par RMN montre qu'il contient une trace d'isomère thréo(p9)

$E_{1,5}$= 98°C n_D^{20} = 1,4835

Litt.(11) E_{13}= 113-114°C

(12) $E_{0,01}$= 60-65°C

C P P V Colonne S E 30 à 152°C.Gaz vecteur: H_2,200 ml/mm un seul pic; temps de rétention 38 mm.

-4 - Diéthoxy-1,1 bromo-2 butène-2

- 27 g du dérivé dibromé (§ 3)

- 15g de potasse - 300 ml d'eau.

Aprés 12 heures de reflux la phase organique est séparée,séchée sur carbonate de potassium.On obtient par distillation 9g(47%) de produit.

	E_{16}= 91,5°C	n_D^{20} = 1,4600
Litt.(15)	E_{15}= 86°C	n_D^{20} = 1,4669

Les essais d'extraction(CH_2Cl_2) de la phase aqueuse aprés saturation ont été négatifs.

- 5 - Epoxy-2,3 butyraldéhyde trans.

Selon la méthode de Paine (17)

On introduit deux moles de péroxyde d'hydrogène dans deux litres d'eau.Le pH est ajusté à 8,5.Deux moles de crotonaldéhyde (140g) sont introduits concomitamment avec une solution de soude N sous agitation de façon que le pH reste compris entre 8,5 et 8 et la température entre 35 et 40°C.

L'extraction avec 4 litres de chlorure de méthylène donne 65 g (38%) d'époxyaldéhyde.

	E_{760}= 90°C	n_D^{20} = 1,4203
Litt.	E_{80}= 60-61°C	n_D^{20} = 1,4179

- 6 - Diéthoxy-1,1 époxy-2,3 butane trans

Par acétalysation du produit précédent selon la méthode habituelle(§ 1)

	R^{dt}	65%	E_{15}= 77°C	n_D^{20} = 1,4130
Litt.(8)	R^{dt}	85%	E_{60}= 53-5°C	n_D^{20} = 1,4140

- 7 - Hydrolyse du diéthoxy-1,1 époxy-2,3 butane.

- 15 g de l'époxyde - 100 ml d'éthanol.

- 20 g de potasse - 100 ml d'eau

Aprés cpncentration,on sépare la phase organique surnageante La phase aqueuse est extraite(CH_2Cl_2) et aprés séchage (Na_2SO_4) des fractions rassemblees,on obtient par distillation 9 g (54%) du mélange des diols(érythro :70% ;thréo:30%)

$E_{0,3}$ = 80°C n_D^{20} = 1,4361

Litt 19) E_2 = 78,5-80°C

Analyse centésimale : $C_8H_{18}O_4$

	C %	H %	O %
calculé:	53,93	10,11	35,96
trouvé:	53,88	10,12	35,88

C C P V : Colonne D E G S (H_2,30 ml/mm) et S E 30 (H_2, 200ml/mm) de 130 à 200°C. Mélange avec le diol thréo (§ 2)(partie théorique p.6).Un seul pic dans tous les cas.

- 8 - Carbonate de méthyl-1 diéthoxyméthyl-2 éthylène trans.

- 16 g (0,11 mole)de diol thréo (M= 144) (ch.II §2)
- 30 ml de carbonate de diéthyle
- 1 mm^3 de sodium - 5 ml de méthanol(environ)

Le mélange est chauffé dans un ballon à distiller.La quantité théorique d'alcool éthylique est recueillie aprés deux heures.Le carbonate est distillé.On obtient 17 g(91%)

$E_{0,03}$ = 83°C n_D^{20} =1,4287

Analyse centésimale : $C_9H_{16}O_5$

	C %	H %	O %
calculé:	52,93	7,89	39,18
trouvé:	52,87	7,89	39,20

C C P V § suivant

- 9 - Carbonate de méthyl-1 déthoxyméthyl-2 éthylène trans

- même méthode que précédemment:

-15 g de diol thréo (préparé § 7)

-20 g de carbonate de diéthyle

-1 mm^3 de sodium- 5 ml de méthanol (environ)

On obtient 15 g(87%) du mélange de carbonate cis et trans.

$E_{0,03}$= 83-87°C n_D^{20}= 1,4221

Analyse centésimale: $C_9H_{16}O_5$

	C %	H %	O %
calculé :	52,93	7,89	39,18
trouvé :	53,00	8,02	39,08

Par redistillation sur colonne de 60 cm on obtient 2 g de carbonate cis pur,

C C P V Colonne S E 30 à 207°C Gaz vecteur: H_2,200 ml/mm

Temps de rétention : Carbonate cis : 23,5 mm.

" " trans: 34,5 mm.

Chapitre III Préparation des carbonates cycliques par échange

- 1 - Procédure générale.

- 1 mole de diol.

- 1,2 à 1,5 mole de carbonate de diéthyle.

- 1 g de carbonate de sodium .

Le mélange est chauffé vers 110-130°C de manière à ce que la température des vapeurs,d'abord voisine de 100°C se stabilise vers 78-80°C(2 à 4 heures).

Lorsque la quantité théorique d'éthanol est largement obtenue,le carbonate de diéthyle en excés est distillé (E_{760}= 126°C) sous pression normale si le carbonate du diol ne se décompose pas(dégagement de CO_2)ou sous vide.Le carbonate du diol est ensuite purifié,soit par distillation sous vide,soit par recristallisation.

Nous avons rassemblé ci-après dans un tableau(page suivante)les renseignements utiles à la préparation des carbonates cycliques.Les rendements sont indiqués partie théorique (p.20)

- 2 - mise en évidence du carbonate mixte d'éthyle et d'éthylène glycol.

-1 mole de glycol(M= 62)

-1,5 mole de carbonate de diéthyle(M=118) soit 177 g.

-1 g de carbonate de sodium.

Aprés une heure de reflux,1 ml d'acide phosphorique à 85% est ajouté et le mélange réactionnel est distillé sous vide une première fois rapidement.On recueille la fraction E_{18} = 102-120°C(121g).La redistillation à la bande tournante donne 20 g une fraction E_{18}= 113°C qui est la plus riche en carbonate mixte.

C P P V Colonne D E G S à 150°C;gaz vecteur; H_2 40 ml/mm

L'éthanol a été particulièrement bien mis en évidence sur cette colonne.

DIOL			CARBONATE CYCLIQUE CORRESPONDANT			
Formule	M	Constantes	M	Constantes	Temps de chauffage	Mode de purification et solubilités
$CH_2(OH)CH_2(OH)$	62	E_{15}=100°C	88	E_{20}= 136°C F = 38°C	3 h	Distillation sol.alcools $CHCl_3$ ins.CCl_4
$CH_2(OH)CH(OH)CH_3$	76	E_{25}=138°C	102	E_{20}= 126°C n_D^{20}=1,4210	2 h	Distillation sol.{$CHCl_3$ alcools ins.CCl_4
$CH_2(OH)C(OH)(CH_3)_2$	90	E_{18}= 86°C n_D^{20}=1,4336	116	E_{23}= 118°C (litt. E_{1-2}=58°C F = 27°C F= 25°C)	3 h	Distillation sol.alcools CCl_4
$CH_3CH(OH)CH_2C(OH)(CH_3)_2$	118	E_{40}= 136°C n_D^{20} = 1,430	144	F = 103°C litt.F=96-97°C	2 h	Recristallisation (C_2H_5OH-et$_2O$) sol.{CCl_4 alcools
$CH_2(OH)CH(OH)C_6H_5$	138	F = 66°C	164	F= 56°C (litt.F=56-57°C)	2h30	Recristallisation CCl_4 - éther
$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OC_6H_5$	168	E_{22}= 196	194	F = 102°C	2h	Recristallisation:voir note
$CH_2(OH)CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$	152	E_{15}=130°C n_D^{20} = 1,4365	178	E_{14}= 158-162°C n_D^{20} = 1,4318	3 h	Distillation Analyse centésimale: $C_7H_{14}O_5$ C% H% O% cal: 50,53 7,37 42,10 tr : 50,72 7,27 42,03

Note: Recristallisation par dissolution dans 250ml d'éthanol,puis précipitation par addition de 300 ml d'eau sous agitation.

Chapitre IV - 1 - Action du carbonate de diéthyle mole à mole sur le glycérol à 110-130°C

-1 mole de glycérol (M=92)

-1 mole de carbonate de diéthyle (M=118)

-1 g de carbonate de sodium

sont introduits dans un ballon Vigreux. L'éthanol est distillé au fur et à mesure de sa formation (3 heures).

C P P V : Colonne S E 30 à 250°C: mise en évidence du glycérol par exaltation du pic en injectant du glycérol en même temps que le mélange.

Par addition de 100 ml d'eau et de 100 ml d'acide acétique, on isole par filtration 4 g de "tricarbonate de glycérol" F=147°C.
Recristallisation $(C_2H_5O)_2CO$ F= 150°C (litt. 148°C)

Analyse centésimale: $C_9H_{10}O_9$

	C %	H %	O %
calculé:	41,22	3,82	54,96
trouvé:	41,14	3,86	55,05

- 2 - Action du carbonate de diéthyle en excés sur le glycérol à 110-130°C

- 1 mole de glycérol (M=92)

- 2 moles de carbonate de diéthyle (M=118)

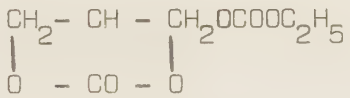
- 1 g de carbonate de sodium.

La réaction terminée, le mélange réactionnel est mis sous vide à 100°C 1/4 d'heure. La C P P V (mêmes conditions que ci-dessus) montre que le glycérol est absent de ce mélange réactionnel.

a) "Tricarbonate de glycérol"

même méthode que plus haut . On isole ainsi 26 g de tricarbonate. F = 147°C.

b) Carbonate mixte



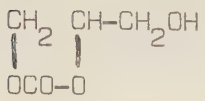
Le filtrat est repris et l'on chasse l'eau et l'acide acétique sous vide. On lave deux fois avec 10 ml d'eau (150 ml de chloroforme) La distillation donne, à côté de résidus indistillables, 38 g de carbonate mixte.

$E_{0,05}$= 140°C litt.(34) E_{760}= 302-304°C

Analyse centésimale : $C_7H_{10}O_5$

	C%	H%	O%
calculé :	44,21	5,26	50,53
trouvé:	44,02	5,26	50,60

c) Monocarbonate de glycérol



La phase aqueuse,par évaporation sous vide de l'eau ,donne 23 g de produit ayant les mêmes caractéristiques spectrales que le monocarbonate de glycérol préparé ci-dessous.

- 3 - Préparation du monocarbonate de glycérol

En s'inspitant de la méthode du brevet (35)

- 1 mole de glycérol(M=92)
- 1,3 mole de carbonate de diéthyle (M=118)soit 153g.
- 0,2 g de carbonate de sodium.

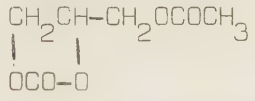
Le mélange réactionnel est chauffé au reflux jusqu'à ce que l'on observe plus qu'une seule phase(environ 1 heure),puis encore une heure. Les sous-produits sont évaporés sous vide après addition de 5 gouttes d'acide phosphorique à 85%.La distillation donne 85 g(80%) de monocarbonate de glycérol.

$E_{0,4}$= 145°C $\quad n_D^{20}$= 1,4577

Analyse centésimale: $C_4H_6O_4$

	C%	H%	O%
calculé:	40,68	5,12	54,20
trouvé:	40,67	5,49	54,06

- 4 - Acétate du monocarbonate de glycérol



- 39g de monocarbanate (0,33 mole)(M=118)
- 40g d'anhydride acétique (M=202)

Agitation 3 heures à 50°C.Addition de 250 ml d'eau;extraction avec 2 fois 40 ml de chloroforme.La distillation donne 23 g(43%) de produit.

n_D^{20}= 1,4363

Analyse centésimale : $C_6H_8O_5$

	C%	H%	O%
calculé:	45,01	5,03	49,98
trouvé:	45,01	5,18	50,25

L'action de l'hydrate d'hydrazine donne le même mélange de carbazates qu'avec le monocarbonate de glycérol non acétylé.

- 5 - Chloration du monocarbonate de glycérol

- 56 g (0,47 mole) de carbonate (M=118)
- 70 g de $SOCl_2$ (M=119)

sont mis à réagir deux heures à 60-70°C.

Le mélange réactionnel est mis en solution dans de 200 ml de $CHCl_3$ et lavé avec une solution de bicarbonate puis avec de l'eau jusqu'à pH neutre La distillation donne 41 g (63%) de carbonate de(chlorométhyl)éthylène.

E_{15}= 150°C $\quad n_D^{20}$= 1,4673 (Litt. n_D^{20}=1,4688)

- 6 - Carbonate de (chlorométhyl)éthylène.

a) A partir du trichloracétate d'éthyle.

- 1 mole d'α-chlorhydrine du glycérol(M=110,5)
- 1,1 mole de trichloracétate d'éthyle(M=177,5) soit 193 g.
- 0,5 ml de pyridine.

Le mélange est chauffé dans un ballon vigreux de façon que la température ne dépasse pas 170°C.Quand la quantité théorique(165,5g)de chloroforme et d'éthanol a été distillé ,la distillation donne 109g de carbonate(80%)

$E_{0,3}$= 100°C $\quad n_D^{20}$= 1,4667 (Litt. n_D^{20} = 1,4688

b) A partir de l'hexachloroacétone.

- 65g (0,248 mole) d'hexachloroacétone(M=262)
- 27g d' α chlorhydrine du glycérol(10% d'excés) (M=110,5)
- 1 ml de pyridine sèche.

sont mis à chauffer(environ 1h30) dans un ballon vigreux muni de deux thermomètres à 140-150°C.Le chloroforme distille goutte à goutte.Vers le milieu de la réaction,on peut rajouter un ml de pyridine si elle se ralentit .On peut chauffer jusqu'à 170°C,la réaction se poursuit alors d'elle-même jusqu'à ce que la quantité théorique de chloroforme ait distillé (30g;M= 119,5).On obtient par distillation sous vide 22 g (65%) d'un liquide incolore.

$E_{0,1}$= 101-103°C E_1= 117°C

n_D^{20}= 1,4696 (Litt. n_D^{20}= 1,4688)

- 7 - Préparation des carbonates cycliques d'éthylène glycol et de propylène glycol à partir de l'hexachloroacétone (cf p 26)

La réaction est menée de façon analogue au § précédent. La quinoléine étant entraînée à la distillation nécessite un lavage acide, ce qui fait baisser le rendement. Par contre l'emploi de la pyridine est trés satisfaisant.

L'action du trichloacétate de méthyle ou de l'hexachloroacétone sur le glycérol ne permet pas d'isoler le carbonate de glycérol.

- 8 - Préparation des ditrichloracétates .

a) Ethylène et propylène glycol.

Les diols sont chauffés dans un ballon Vigreux avec un peu plus que deux équivalents d'acide trichloracétique (M=162,5)

Diol	$CH_2(OH)CH_2(OH)$ (M=62)	$CH_3CH(OH)CH_2(OH)$ M=76
Quantité	12 g (0,194 mole)	16,5g (0,217 mole)
CCL_3COOH	64 g	72 g
Température de réaction	140-200°C	140-210°C
Quantité d'eau théorique: distillée	8g 9g	7g 8g
Rendement	68g (78%)	37g (41%)
Constantes	F=40°C Litt.(39) F=41°C	E_{20}=183°C n_D^{20}= 1,4853 Litt(40) n_D^{20}= 1,4855

La réaction terminée, le ditrichloracétate de l'éthylène glycol est recristallisé. Mis en solution à chaud dans 20 ml d'éthanol puis, sous forte agitation, addition de 50ml d'eau chaude. On laisse refroidir sous agitation et on filtre.

Le ditrichloracétate de propanediol-1,2 est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium à 5% puis à l'eau jusqu'à pH neutre ($CHCl_3$) séché sur sulfate de sodium et distillé (liquide incolore et visqueux).

b) Ditrichoracétate de l'α-chlorhydrine du glycérol

Au Dean-Stark (benzène). La méthode est moins pratique et plus longue (18 heures de chauffage) que celle utilisée plus haut (environ 1heure 30 de chauffage)

Recristallisation éthanol-eau F=55°C (aiguilles incolores) Rdt=4

Analyse centésimale: $C_7H_5O_4Cl_7$

	C%	H%	O%	Cl%
calculé:	20,95	1,23	15,95	61,88
trouvé:	20,99	1,32	16,11	61,95

- 9 - Monotrichloracétate de l'éthylène glycol.

a) Par action de l'acide trichloracétique sur l'oxyde d'éthylène (41)+(42)

30g d'oxyde d'éthylène (50% d'excés)

42g d'acide trichloacétique.

dissous dans l'éther sec, sont introduits goutte à goutte à froid sous agitation On laisse reposer deux jours à 0°C. Le solvant et l'oxyde d'éthylène en excés so évaporés sous vide. Le produit est utilisable aussitôt sa préparation.

b) Par action de l'hexachloroacétone sur l'éthylène glycol.

- 30g (0,113 mole) d'H.C.A. (M=265)
- 7 g (0,113 mole) de glycol (M=62)

10 gouttes de pyridine sèche.

chauffage à 130-150°C jusqu'à ce que la quantité théorique (14 g) de chloroforme ait distillé (environ 1H30)

La distillation donne une fraction (10g) $E_{0,05}$=85-88°C n_D^{20}= 1,5058.

II ème PARTIE

Ch. I -1-Obtention du carbohydrazide

- 42 g de tricarbonate de glycérol - 15 ml de méthanol
- 50 g d'hydrazine (6,25 équivalents)

A température ordinaire, 12 heures de contact.
On évapore une partie du solvant et on isole 25,5g (73%) de carbohydrazide.

F = 150°C recristallisé : F = 151°C -152°C (éthanol)

Litt.(46) F=151°C

Analyse centésimale : CH_6N_4O

	C%	H%	O%	N%
calculé :	13,34	6,67	17,78	62,21
trouvé:	13,83	6,89	17,86	62,19

Ch. II - Action de l'hydrate d'hydrazine sur les carbonates cycliques

1) Méthode générale

Seule la dissolution de l'hydrate d'hydrazine dans les alcools(jusqu'en C_3) est exothermique.Par contre la réaction de l'hydrazine sur les carbonates parait athermique.La réaction est généralement extrèmement rapide et totale à température ordinaire ou à 0°C.Nous n'avons jamais observé ni effet de température ni effet de solvant.Le mode opératoire le plus simple semble donc d'introduire rapidement à température ordinaire le carbonate cyclique dans une solution d'hydrate d'hydrazine;le solvant est ensuite chassé,le solide obtenu séché.L'hydrazine utilisée est l'hydrazine commerciale (hydrate à 98%)Sa masse moléculaire apparente est 51 g (d= 1,03)

2) Préparation du carbazate d'hydroxy-2 méthyl-1 propyle.

- 51 g de carbonate de propanediol-1,2 (0,5 mole)
- 25,5 g d'hydrate d'hydrazine- 100 ml de méthanol.

On obtient ainsi 67 g de produit fondant à 56 -61°C

La recristallisation dans 40 ml de chloroforme sec donne 37g de produit fondant à 81°C.

Analyse centésimale: $C_4H_{10}O_3$ N% : calculé : 20,30; trouvé :20,89%.

Une seconde et une troisième recristallisation dans 200 ml et 300 ml de chloroforme sec donnent successivement 23,5 g (F = 86°C) contenant 6% de carbazate I pour 94% de carbazate II puis 18,5 g (28,5%) de carbazate secondaire pur F = 91°C.

- 3 - Carbazates de dihydroxy-2,3 Propyle et d'hydroxyméthyl-1 hydroxy-2 éthyle.

- 8,3 ml d'hydrate d'hydrazine - 50 ml d'iPrOH.

- 20 g (0,17 mole) de carbonate d'hydroxyméthyl-éthylène (M=118)
- 200 ml d'iPrOH.

100 ml de solvant sont chassés. On filtre et on lave à l'éther sec. Aprés séchage, on obtient 24 g (94%) de produit de pF =100°C. (mélange des deux carbazates isomères).

Deux recristallisations dans 100 ml de méthanol donnent par filtration à froid 10 g de carbazate primaire. F = 109°C (litt. 106-108°C)

Analyse centésimale : $C_4H_{10}N_2O_4$

	C%	H%	N%	O%
calculé:	32,00	6,71	18,66	42,63
trouvé:	32,41	7,08	18,83	41,69

Les liqueurs mères rassemblées sont évaporées à sec. La recristallisation du solide obtenu dans 100 ml d'éthanol donne 4 g de produit fondant à 128°C. Une deuxième recristallisation dans 70 ml d'éthanol donne 0,5g de carbazate secondaire F= 138°C. L'ensemencement à 60°C des liqueurs mères évaporées jusqu'à 100 ml donne 2 g de produit fondant à 138°C.

Analyse centésimale: $C_4H_{10}N_2O_4$.

	C%	H%	N%
calculé :	32,00	6,71	18,66
trouvé:	32,74	6,58	18,48

- 4 - Carbazates de phénoxyméthyl -1 hydroxy-2 éthyle et de phénoxy-3 hydroxy-2 propyle.

a) Dans le méthanol

- 20 g de carbonate de (phénoxy-méthyl) éthylène (M=194)
- 5,1 ml d'hydrate d'hydrazine - 100 ml de méthanol.

Le mélange est mis sous agitation jusqu'à dissolution complète. On obtient aprés évaporation du solvant 23 g de mélange F = 108°C.

Recristallisation : 100 ml d'alcool isopropylique,puis addition d'éther.
On obtient 15 g de mélange F = 115-117°C (carbazate I/carbazate II = 80/20)

Analyse centésimale : $C_{10}H_{14}O_4N_2$.

	C%	H%	N%	O%
calculé :	53,09	6,23	12,38	28,30
trouvé:	52,40	6,16	12,40	28,33

Aprés une deuxième recristallisation,on obtient 10 g(43,5%) de carbazate primaire pur. F = 119°C.

Par concentration des liqueurs mères ,on obtient 8 g de mélange fondant à 99-101°C et contenant environ 50% de chaque isomère.Aprés 3 recristallisations (alcool éthylique- éther) ,on obtient 1,5 g(6,5%) de carbazate secondaire pur F = 124°C.

b) Dans le DMF

- 10 g de carbonate - 40 ml de DMF
- 2,6 ml d'hydrate d'hydrazine - 20 ml de DMF.

Le mélange a été fait à température ordianire,à 0°C ,à -20°C. Dans les deux premiers cas la réaction est trés rapide.Dans le deuxième cas il faut laisser 4 heures en contact.
Addition de 300 ml d'eau glacée.Aprés 30 mm,7,5 g (64%) de mélange de carbazates est filtré(proportion I/II = 70/30) F = 115°C.

- 5 - Carbazate de phényl-2 hydroxy-2 propyle.

- 16,5 g (0,1 mole)de carbonate de phényl éthylène (M=164)
  - 50 ml CH_3OH
- 5,1 ml d'hydrate d'hydrazine.

La moitié du solvant est évaporé.La filtration donne 18g(92%) de mélange des deux carbazates. F = 119-120°C

Analyse centésimale: $C_9H_{12}N_2O_3$.

	C%	H%	N%	O%
Calculé:	55,09	6,17	14,28	24,46
trouvé:	54,90	6,27	14,16	24,67

Deux recristallisations dans 50 ml de méthanol donnent 6 g (31%) de carbazate primaire. F = 150°C (Litt. 156-159°C)

- 6 - Carbazate d'hydroxy-2 diéthoxy-3 propyle

- 17 g (0,09 mole) de carbonate de(diéthoxyméthyl)éthylène
-30 ml d'alcool méthylique.

- 5 g d'hydrate d'hydrazine

On obtient 15 g (75%) de carbazate primaire F = 88°C (éthanol)

Analyse centésimale : $C_9H_{19}N_2O_5$.

	C%	H%	N%	O%
Calculé:	43,24	8,11	12,61	36,04
trouvé:	43,28	12,10	12,82	35,93

- 7 - Carbazate d'hydroxy-2 chloro-3 propyle.

- 78 g (0,57 mole) de carbonate de(chlorométhyl)éthylène(M=136,5)
-100ml de CH_3OH

- 29 g (28,2 ml)d'hydrate d'hydrazine-100 ml d'alcool méthylique.

Les deux solutions sont maintenues à 0°C. La solution d'hydrazine est introduite goutte à goutte dans la solution de carbonate de façon que la température ne dépasse pas 2°C.Le solvant est évaporé;le produit violacé obtenu est recristallisé dans 200 ml d'alcool isopropylique,ce qui donne 71g(76,5%) de carbazate primaire. F= 83°C. (Poudre blanche)

Analyse centésimale: $C_4H_9N_2O_3Cl$.

	C%	H%	N%	O%	Cl%
calculé :	28,49	5,34	16,62	28,49	21,07
trouvé:	28,27	5,33	17,25	28,16	20,94

- 8 - Carbazate d'hydroxy-2méthyl-2 éthyle.

- 6 g (0,052 mole)de carbonate de diméthyl-1,1 éthylène (m=116)
-10 ml de CH_3OH

- 2,4 ml d'hydrate d'hydrazine- 10 ml de CH_3OH

Le solvant évaporé,40 ml d'éther isopropylique sont ajoutés.On obtient par filtration 6 g (78%)de carbazate.F = 80°C

Analyse centésimale: $C_5H_{12}N_2O_3$.

	C%	H%	N%	O%
calculé:	40,54	8,15	18,68	32,74
trouvé:	40,48	8,22	18,91	32,40

- 9 - Action de l'hydrazine sur le carbonate de triméthyl -1,1,3 triméthylène

- 14,5 g de carbonate.

- 5,9 ml d'hydrate d'hydrazine.

- 200 ml d'alcool isopropylique.

Reflux 3 heures. Aprés évaporation du solvant, on récupère une pâte visqueuse qui cristallise sur poreuse. On récupère 5 g de carbonate de départ. F = 100°C.

- 10 - Carbazate de diéthoxyméthyl-1 hydroxy-2 propyle érythro.

- 3,00 g carbonate de méthyl-1 diéthoxyméthyl-2 éthylène cis.

- 0,9 ml d'hydrate d'hydrazine.

- 10 ml d'alcool méthylique.

On obtient aprés 3 heures de contact, évaporation du solvant, sèchage sous vide dans un dessicateur à P_2O_5, un produit blanc de pF= 68-72°C. La recristallisation dans 30 ml d'éther éthylique sec donne 5g (43%) de carbazate. F = 80°C.

Analyse centésimale: $C_8H_{20}N_2O_5$.

	C%	H%	N%	O%
calculé :	45,76	8,48	11,88	33,90
trouvé:	45,64	8,46	11,94	33,86

- 11 - Carbazate de méthyl-1 hydroxy-2 diéthoxy-3propyle thréo.

-10 g de carbonate de méthyl-1diéthoxyméthyl-2 éthylène trans (0,049 mole)

- 2,7 ml d'hydrate d'hydrazine

- 10 ml d'alcool méthylique.

On obtient en opérant comme précédemment un produit blanc de pF=68-72°C La recristallisation dans 300 ml d'éther éthylique sec donne 5g(43%) de carbazate. F = 80°C.

Analyse centésimale $C_9H_{20}N_2O_5$

	C%	H%	N%	O%
calculé:	45,76	8,48	11,88	33,90
trouvé:	45,64	8,46	11,94	33,86

Ch. III-1 - Action de l'éthylamine sur le carbonate de propanediol 1,2

- 15 g d'éthylamine aqueuse à 33%
- 10 g de carbonate (M=102)

La réaction est rapide,complète,légèrement exothermique.La distillation donne 12 g(80%) de carbamates isomères.

$E_{0,1}$= 118°C n_D^{20}= 1,4502

Litt. (52) $E_{0,07}$=122-124°C Rdt= 79%

(53) $E_{0,3}$= 92°C n_D^{20} = 1,4510

(54) $E_{0,75}$= 124-126°C Rdt = 92,5%

- 2 - Action de la diéthylamine sur le carbonate de propanediol-1,2

- 50 g de diéthylamine anhydre

- 10 g de carbonate

A reflux 3 heures puis une nuit au repos.La distillation donne 14g(86%) de carbamates isomères.

E_{18}= 137°C $\quad n_D^{20} = 1,4258$

litt. E_{30}= 165°C $\quad n_D^{20} = 1,4252$

- 3 - Action de l'ammoniaque sur le carbonate de propanediol-1,2

- 2 gg(0,0196 mole),1,65 ml de carbonate

- 2,4 ml d'ammoniaque d= 0,92 (0,028 mole)

Aprés une nuit de contact,l'eau et l'ammoniaque en excés sont évaporées L'action d'un gros excés d'ammoniaque conduit à l'urée (F = 132°C) (F mélangé et I.R.)

- 4 - Action de l'éthylàmine aqueuse sur le carbonate de(phénoxyméthyl)éthylène

- 5 g (0,03 mole)de carbonate (M=168)

- 5g d'éthylamine aqueuse à 33%

- 20 ml d'alcool méthylique

L'évaporation du solvant permet d'obtenir 6 g de mélange de carbamates isomères (F= 64-72°C)

Ch. IV Condensation d'aldéhydes et de cétones sur les carbazates

3 modes opératoires principaux :

- A - Sans solvant:
Le carbazate,qui se présente sous la forme d'une poudre blanche,et le composé carbonylé liquide sont intimement mélés dans un tube à essai à l'aide d'un agitateur.Le mélange s'échauffe.La température est maintenue à 50-60°C 15 minutes.On laisse refroidir et on triture le produit avec de l'eau.

- A'- même méthode mais on triture le produit avec de l'éther.

- B - Dans l'éthanol au reflux(15 mm).
Addition d'eau pour faire précipiter,agitation vigoureuse s'il se forme deux phases.

- B'- Addition d'éther au lieu d'eau.

- B"- Evaporation à sec de l'éthanol,puis addition d'eau.

- C - Au reflux du mélange réactionnel puis séchage du produit obtenu dans un dessicateur.

- C'- même méthode mais à 50°C.

Recristallisation :

La plupart du temps en dissolvant dans l'alcool à chaud puis on ajoute sous agitation de l'eau chaude ou de l'éther,puis on laisse refroidir toujours sous agitation.

Solubilité : Solubles dans le DMSO et le DMF quelquefois dans $CHCL_3$
Insoluble dans CS_2.

Aspect : Poudre blanche.

Les indications de mode opératoire,points de fusions,solvants de recristallisation sont rassemblés sous forme de tableaux ci-aprés et pages suivantes. Un point d'interrogation dans la colonne résultat indique qu'un composé a été obtenu mais que sa purification n'a pas été satisfaisante.

$$>C = O + NH_2NHCOOR$$

$$R = -CH(CH_3)CH_2OH$$

C = O	méthode	F(°C)	Recristallisation	Résultat
CH_3COCH_3	C'	60	éther à froid	?
$(C_2H_5)_2CO$	C et C'	72	éther à froid	?
C_6H_5CHO	A'	98,5	C_2H_5OH puis éther	+
p.$CH_3OC_6H_4CHO$	B"	134	$CHCl_3$	+
o.HOC_6H_4CHO	B"	103	$CHCL_3$ puis$(i\ Pr)_2O$	+

R = $CH_2CH(OH)CH_2OH$ ou $CH_2CH(OH)CH_2Cl$

C = O	méthode	F(°C)	recristallisation	résultat
* CH_2O	C'			-
CH_2=CH-CHO	C et C'			-
$(CH_3)_2C$=CHCOCH$_3$	B			-
** CHOCHO	C '			?
$C_6H_5COCH_3$	B			-
$C_6H_5COC_6H_5$	B			-

R = $CH_2CHOHCH_2OH$

***C_6H_5CHO	A	124	$CH_3COOC_2H_5$	+
o.HOC_6H_4CHO	B	92	C_2H_5OH puis H_2O	?
C_6H_5CH=CH-CHO	B	217	C_2H_5OH puis H_2O	?

* Solution aqueuse à 37%
** Solution aqueuse à 30%
*** Voir p.89

R = $CH_2CH(OH)CH_2Cl$

C_6H_5CHO	B	114	lavage éther	+
*o.HOC_6H_4CHO	B	135	C_2H_5OH puis H_2O	+
C_6H_5CH=CH-CHO	B	142	C_2H_5OH puis H_2O	+

R = $CH(CH_2OH)_2$

C_6H_5CHO	A'	105	C_2H_5OH puis éther	+

R = $CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$

C_6H_5CHO	B'	122		+
o.HOC_6H_4CHO		142	cristallisation dans le solvant(CH_3OH) recristallisé $CHCl_3$	+

R = $CH_2C(OH)(CH_3)_2$

C_6H_5CHO	A'	135	Lavage éther.	+

* Le produit obtenu ,non purifié ,est jaune.Il devient blanc aprés purification.

Analyses centésimales : ArCH = N - NHCOOR

1ère ligne calculé ;2ème ligne : trouvé

R	Ar	Formule brute	C%	H%	N%	O%	Cl%
$H(CH_3)CH_2OH$	$p.CH_3OC_6H_4$	$C_{12}H_{16}N_2O_4$	57,13 56,39		11,10 11,18		
"	$o.HOC_6H_4$	$C_{11}H_{14}N_2O_4$	55,46 54,10	5,88 6,10	11,77 11,32		
$H_2CH(OH)CH_2OH$	C_6H_5	$C_{11}H_{14}N_2O_4$	55,46 55,75	5,88 5,92	11,77 12,22	26,89 26,30	
$H(CH_2OH)CH_2OH$	C_6H_5	$C_{11}H14N_2O_4$	55,46 55,26	5,88 5,91	11,77 11,91	26,89 26,82	
$H_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$	C_6H_5	$C_{17}H_{18}N_2O_3$	64,97 64,83	5,73 5,87	8,92 8,77		
"	$o.HOC_6H_4$	$C_{18}H_{19}N_2O_5$	61,82 61,82	5,45 5,40	8,49 8,69	24,24 24,37	
$H_2CH(OH)CH_2Cl$	C_6H_5	$C_{11}H1_3N_2O_3Cl$	51,46 51,23	5,07 5,00	10,92 10,93	13,84 14,00	18,72 18,53
"	$o.HOC_6H_4$	$C_{11}H_{13}N_2O_4Cl$	48,44 48,53	4,77 4?78	10,27 10,75	23,49 22,88	13,07 12,65
"	$C_6H_5CH=CH-CH$	$C_{13}H_{15}N_2O_3Cl$	55,23 55,18	5,35 5,34	9,91 9,90	16,97 16,74	12,54 12,26
$H_2C(OH)(CH_3)_2$	C_6H_5	$C_{12}H_{16}N_2O_3$	61,02 61,11	6,78 6,82	11,86 12,04	20,34 20,17	

- Action de l'aldéhyde benzoïque sur le carbazate de dihydroxy-2,3 propyle

- 5 g de carbazate

- 3,4 ml d'aldéhyde benzoïque

Les produits sont mélangés intimement à l'aide d'un agitateur dans un tube à essai. Le mélange réactionnel s'échauffe jusqu'à 40°C. On laisse refroidir et on triture l'huile obtenue dans l'éther. Aprés filtration de la poudre blanche obtenue, on obtient par recristallisation dans l'acétate d'éthyle 4 g (60%) de benzylidène-3 carbazate de dihydroxy-2,3propyle.
F= 124°C (Analyse centésimale page précédente)

- L'acétate d'éthyle est récupéré et évaporé. On isole, aprés plusieurs recristallisations par dissolution dans l'alcool et précipitation avec de l'éther, l'acétal du produit précédent et de l'aldéhyde benzoïque: (F = 209-211°C)

Analyse centésimale: $C_{18}H_{18}N_2O_4$,

	C%	H%	N%	O%
calculé:	66,26	5,52	8,59	19,63
trouvé:	66,24	5,78	8,39	19,45

- Action de l'acide chlorhydrique sur le benzylidène-3 carbazate de dihydroxy-2,3 propyle

- 5 g du benzylidène carbazate.

- 10 ml d'acide chlorhydrique concentré pur.

On laisse reposer 15 mn, puis on ajoute 200 ml d'eau distillée; on obtient par filtration environ 0,5 g d'acétal. F = 211-212°C.

Ch.V Cyclisations

-1- Benzylidène-amino-3 hydroxyméthyl-4 oxazolidinone-2 (Ia)

a) A partir du carbazate d'hydroxy-2 chloro-3 propyle.

- 13,6g(0,1 mole) de carbazate (M=136,5)-100ml d'éthanol.

- 5,6 g de potasse - 100ml d'éthanol.

7 g de chlorure de potassium sont filtrés.On ajoute alors 10,6g d'aldéhyde benzoïque et l'on maintient 15 mn la température à 50°C.On réduit par évaporation à 100 ml.L'addition de 200ml d'eau distillée permet d'obtenir 9g(41%) du mélange de l'oxazolidinone Ia et d'isomère(s).
Chromatographie sur couche mince(CCM):(SiO_2-$CHCl_3$ 90% CH_3OH 10%) : 2 taches.

Analyse centésimale: $C_{11}H_{12}N_2O_3$.

	C%	H%	N%	O%
Calculé :	60,00	5,45	12,73	21,82
trouvé:	59,73	5,43	12,83	21,95

Recristallisation par dissolution dans l'alcool puis addition d'eau.
On obtient ainsi 6g (27%) de l'oxazolidinone Ia
F= 156°C .
CCM:1 seule tache (mêmes conditions)

b) A partir du benzylidène-3carbazate d'hydroxy-2 chloro-3 propyle.

1)en solution hydroalcoolique

- 2,350 g(0,092 mole) de benzylidène carbazate (M = 256,5)
- 25 ml C_2H_5OH - 25 ml H_2O

- 0,515 g de potasse - 5 ml d'eau

Aprés un contact de 15 mn,50 ml D'eau sont ajoutés.On recueille ainsi environ 1,5 g du même mélange F = 128°C.Aprés recristallisation F = 155°C (Ia)

- Le même résultat est obtenu avec le carbonate de potassium:

- 10 g (0,0388 mole)de benzylidène carbazate - 50 ml d éthanol

- 14 g de carbonate de potassium - 10 ml d'eau.

Aprés 5 mn de reflux on évapore les solvants jusqu'à 1/3 du volume, on précipite alors par addition d'eau 7,5 g de produit F =125°C.Test au fil de cuivre négatif aprés une première recristallisation.Aprés 3 recristallisations (éthanol-eau)on récupère 1,3g (15%) d'oxazolidinone Ia pure F=156°C.

2) en solution alcoolique

- 1,160 g de benzylidène carbazate - 40 ml d'éthanol.

- 0,274 g de potasse - 10 ml d'éthanol.

On filtre le sel de potassium(rendement quantitatif) F = 190°C (déc.)

La cyclisation se fait à température ordinaire en milieu hydroalcoolique ou à reflux 5 mn en milieu alcoolique.

- 2 - Orthohydroxybenzylidène-amino-3 hydroxymethyl-4 oxazolidinone-2(Ib)

La méthode a) est employée.(12g d'aldéhyde salicylique) Avant l'addition d'eau on élimine par filtration une impureté de couleur jaune.Aprés recristallisation (CH_3CH_2OH puis H_2O),on obtient 8 g (27%) de l'oxazolidinone Ib.
F= 163,5°C
CCM : 1 seule tache(SiO_2-$CHCl_3$ 90% CH_3OH 10%)

Analyse centésimale : $C_{11}H_{12}N_2O_4$.

	C%	H%	N%	O%
calculé:	55,93	5,09	11,86	27,1
trouvé:	55,68	5,02	11,94	26,8

La méthode b) ne permet pas d'isoler l'oxazolidinone attendue mais seulement des polymères.

- 3 - Acétates

a) Acétate de la benzilidène amino-3 hydroxyméthyl-4 oxazolidinone -2

- 1 g d'oxazolidinone.
- 3 ml d'anhydride acétique.
- 1 pincée d'acétate de sodium.

3o mn au bain-marie.L'acétate cristallise lentement par addition d'eau sous agitation.Pureté est vérifiée par CCM (SiO_2- $CHCl_3$*) (1 seule tache)
F = 123,5°C (CH_3OH)
* chloroforme commercial redistillé(2% d'éthanol).

Analyse centésimale: $C_{13}H_{14}N_2O_4$.

	C%	H%	N%	O%
Calculé:	59,54	5,34	10,69	24;43
trouvé:	59,46	5,52	10,78	24,43

L'acétate du mélange d'isomères a un pF de 112°C et montre deux taches en CCM.

b) Diacétate de l'orthohydroxybenzylidène-amino-3 hydroxymethyl-4 oxazolidinone-2

- 1,377 g (0,0058 mole) d'oxazolidinone (M=235)
- 5 ml d'anhydride acétique
- 1 g d'acétate de sodium.

Aprés 15 mn au bain-marie la réaction est terminée.Par addition de 5 ml d'alcool méthylique puis de 10 ml d'eau,le diacétate précipite.Aprés 15mn,on ajoute 50 ml d'eau.Le diacétate est filtré.Aprés séchage à 50°C une nuit,on recueille 1,217 g (65%) de diacétate.
F = 91°C
CCM (SiO_2-$CHCl_3$) 1 seule tache.

Analyse centésimale: $C_{15}H_{15}N_2O_6$.

	C%	H%	N%	O%
calculé :	56,25	5,00	8,75	30,00
trouvé:	56,25	5,05	8,75	29,73

****
****

PARTIE SPECTRALE

Nous tenons à remercier madame Drisch pour l'interprétation des spectres et madame Lecossois pour la manipulation de l'appareil de RMN.

I N F R A - R O U G E .

Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer modèle 237.

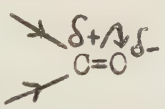
Ils sont schématisés sous forme de diagramme dans les pages suivantes.

t : Solution dans le tétrachlorure de carbone.
c : " " " chloroforme.
v : Suspension dans la vaseline.
f : " " le fluorolube.
p : " " la parafine liquide.

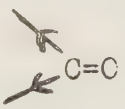
Les spectres n° I5 et 24 correspondent aux mélanges étudiés partie théorique p. 2I et 29.

On peut faire quelques remarques sur l'absorption de la liaison carbonyle (spectres 7 à 6I).

Rappelons tout d'abord qu'une liaison forte donne une fréquence d'absortion élevée;dans le cas de la liaison C=O,qui est polarisée,la force de liaison est d'autant plus forte que la polarisation diminue,car la liaison prend alors un caractère plus covalent.



Caractère ionique fort (liaison faible)



Caractère ionique faible (liaison forte)

a) Carbonates : Deux radicaux R-O- attracteurs; augmentation de la fréquence:

-I795-I8I0 cm^{-I} : Carbonates cycliques à cinq sommets.(n° 7 à IO ; I2 à I4 ; I6 à 20)

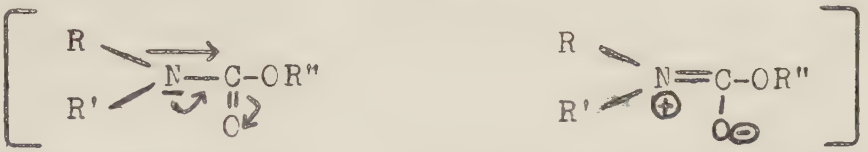
-I750-I760 cm^{-I} : " " à six sommets ou linéaires (II,I5,I6,I7)

b) Ditrichloracétates.(2I à 24)

I77o cm^{-I} : Le groupement $-CCl_3$ exercerait un effet inducteur attracteur plus important que le groupement -CR.

c) Carbazates et carbamates (45 à 57).

I680-I735 cm^{-I} : On observe une diminution de la fréquence d'absorption: Le doublet libre de l'azote , par mésomérie, augmente le caractère ionique de la liaison :



On doit s'attendre, si le radical R" est attracteur ou si les radicaux R et R' sont donneurs, à une accentuation de cet effet par glissement des électrons vers la droite (sens de la flèche). Dans ce cas la fréquence d'absorption du carbonyle doit donc être plus faible.

C'est ce que nous avons observé :

1° Carbazates (suspension dans la vaseline)

$NH_2NH-COO-R"$

R"'=	ν >C=O R" = $-CH_2CH(OH)R"'$	ν >C=O R" = $-CH(R"')CH_2OH$
$-CH_2OH$	-I695 cm^{-I} (sp.28)	-I690 cm^{-I} (sp.29)
$-CH_2OC_6H_5$	-I720 cm^{-I} (sp.30)	-I680 cm^{-I} (sp.3I)
$-C_6H_5$	-I705 cm^{-I} (sp.32)	-I680 cm^{-I} (sp.33)

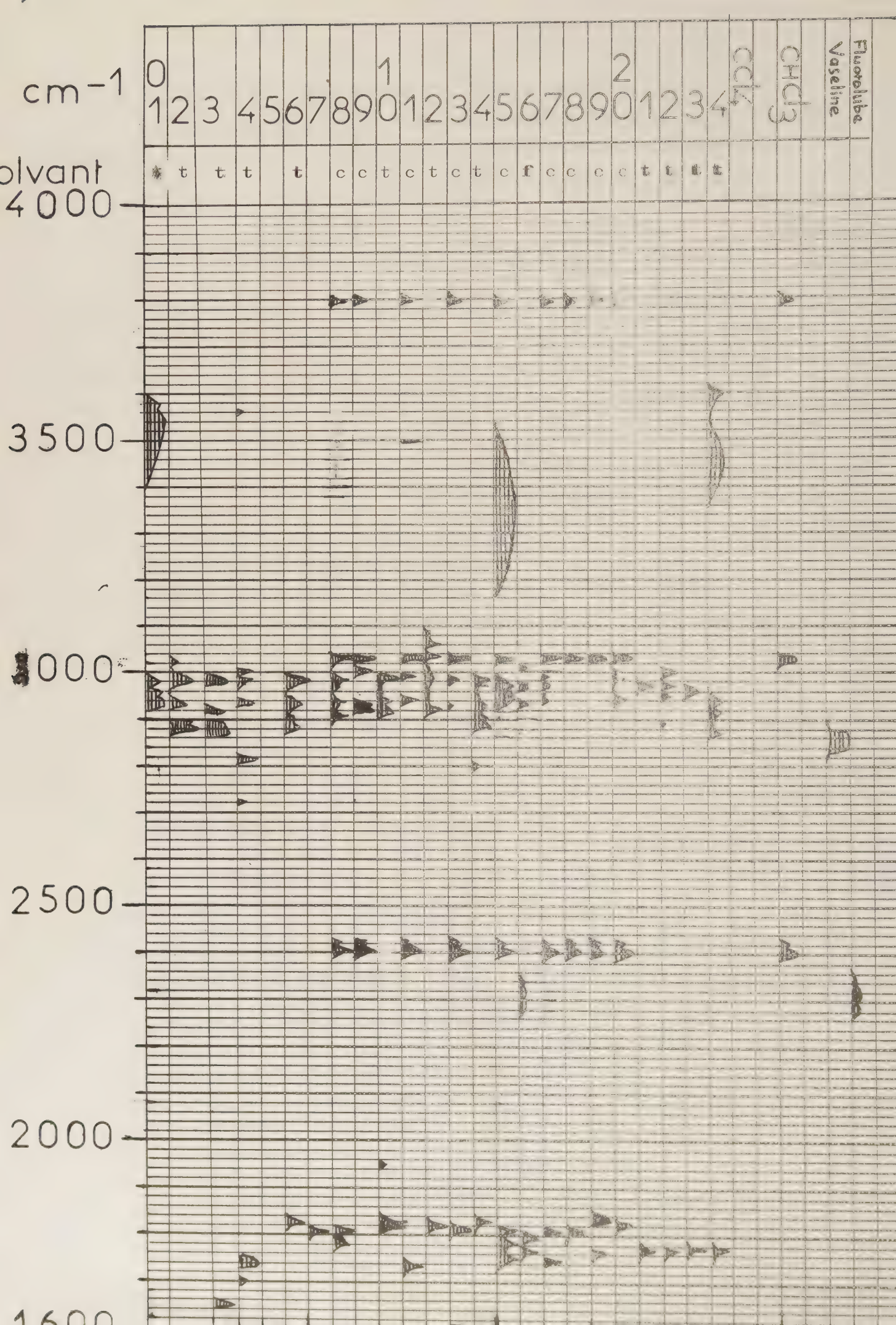
On observe donc une diminution de 5 à 40 cm^{-I} lorsque le radical R"' , attracteur , se trouve plus près du carbonyle.

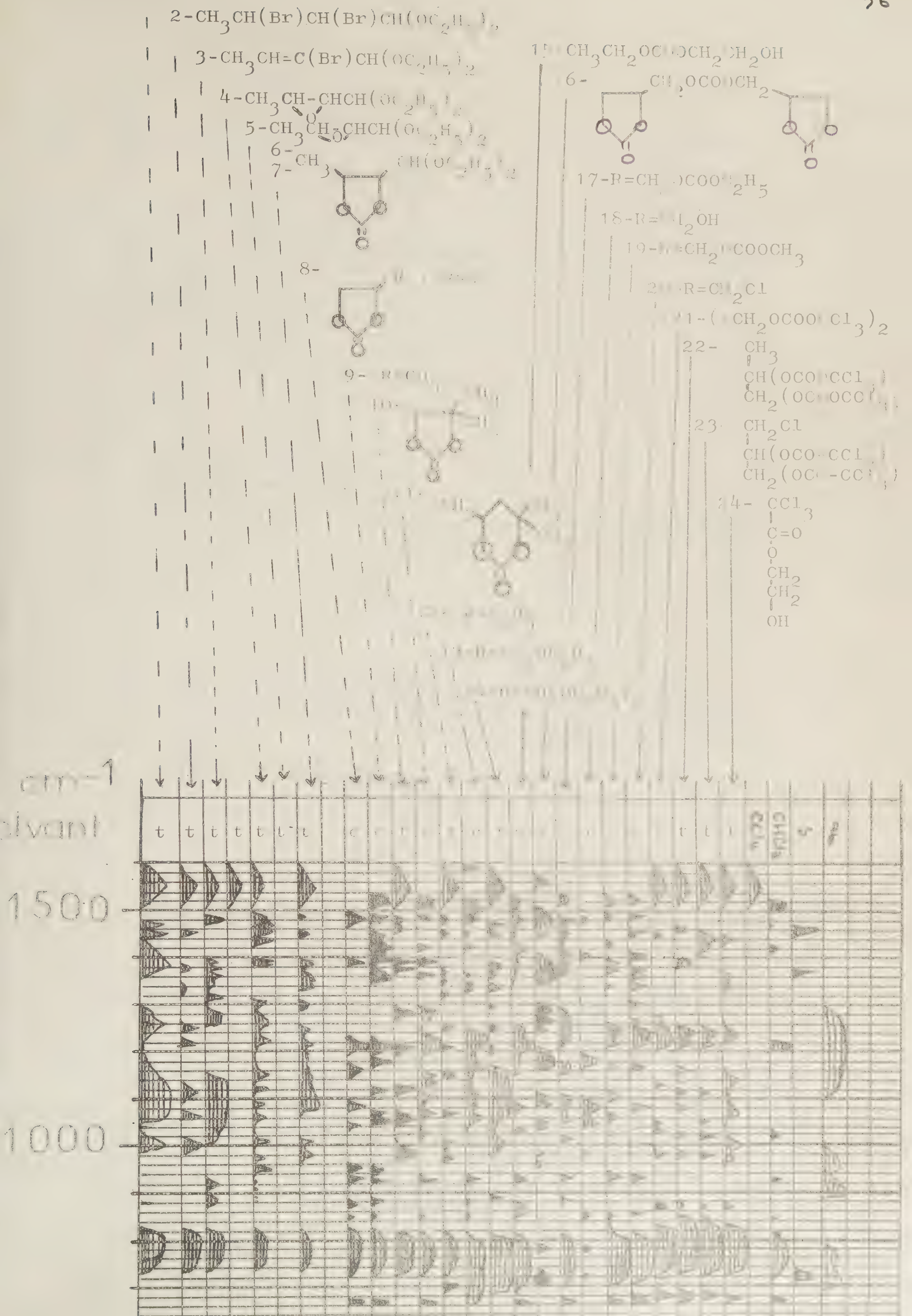
2° : Dans le cas des carbamates, nous avons observé une diminution de la fréquence d'absorption du carbonyle en remplaçant les Hydrogènes par des radicaux éthyle donneurs :

-I7I0-30 cm^{-I} pour NH_2COO-R (spectre 42)

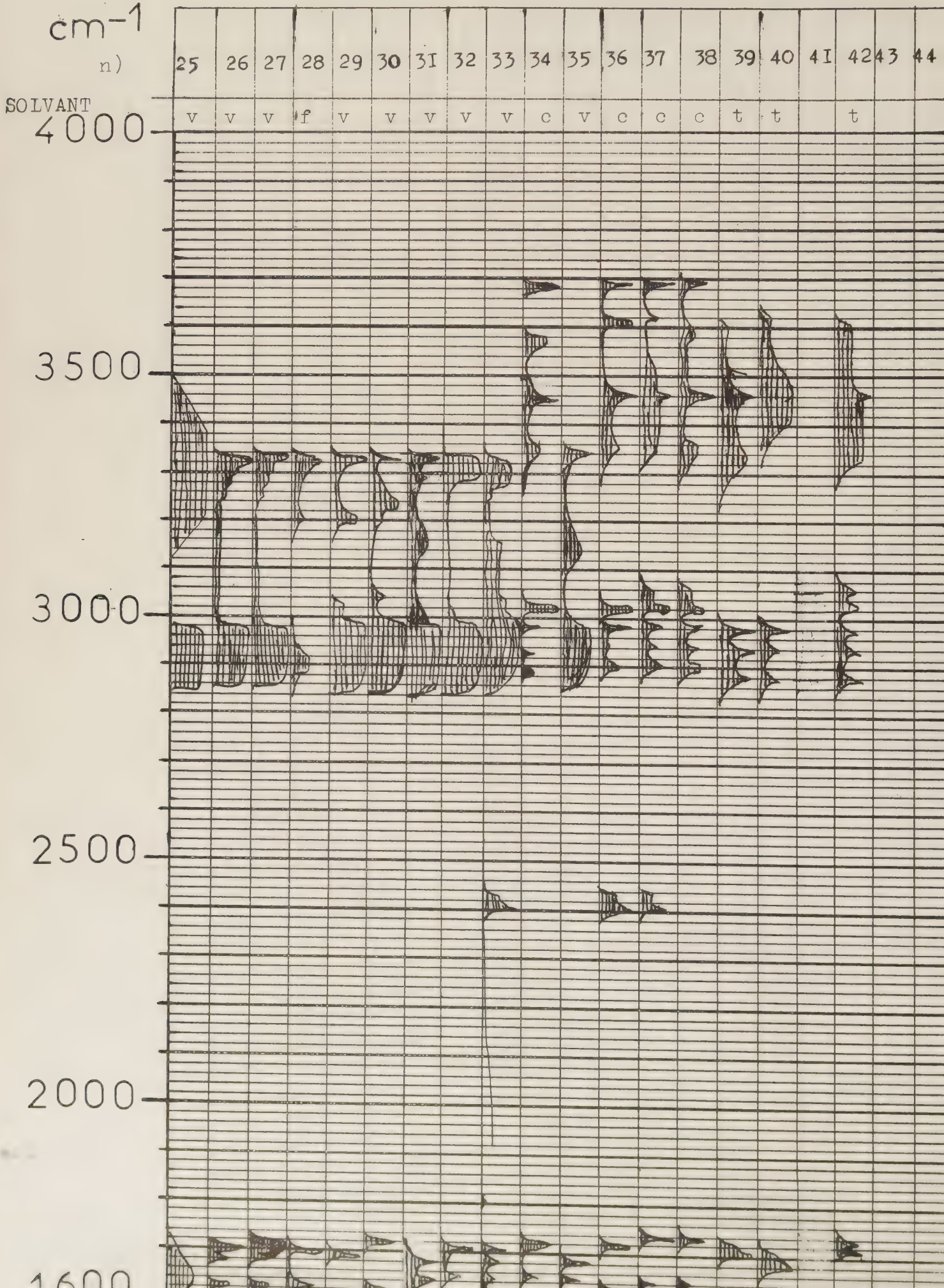
-I700 cm^{-I} pour $C_2H_5NH-COO-R'$ (spectre 39)

-I680 cm^{-I} pour $(C_2H_5)_2NCOO-R'$ (spectre 40)


cm-1
olvant
4000
3500
3000
2500
2000
1600
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 1 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 2 0 1 2 3 4
CCl4
CHCl3
Vaseline
Fluorolube


2-CH3CH(Br)CH(Br)CH(OC2H5)2
3-CH3CH=C(Br)CH(OC2H5)2
4-CH3CH-CHCH(OC2H5)2
5-CH3CH-CHCH(OC2H5)2
6-
7-CH3
8-
9-
17-R=CH2OCOOC2H5
18-R=CH2OH
19-R=CH2OCOOCH3
20-R=CH2Cl
22-
23-
24-
CCl3
C=O
O
CH2
CH2
OH
cm-1
solvant
t
1500
1000
CCl4
CHCl3

Solvants: t : tétrachlorure de carbone : c : chloroforme
87. v : suspension dans la vaseline.
f : " " le fluorolube



25 $(NH_2NH)_2CO$

Carbazates : $NH_2NHCOO-R$

26 R= $-CH(CH_3)CH_2CH$

27 idem + isomère (R = $-CH_2CH(OH)CH_3$

28 R = $CH_2CH(CH)CH_2OH$

29 R = $CH(CH_2OH)$

30 R = $CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$

31 R = $CH(CH_2OH)CH_2OC_6H_5$

32 R = $CH_2CH(OH)C_6H_5$

33 idem + isomère (R = $CH(C_6H_5)CH_2OH$

34 R = $CH_2CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$

35 R = $CH_2CH(OH)CH_2Cl$

36 R = $CH_2C(OH)(CH_3)_2$

37 R = $CH(CH_3)CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$ érythro

38 R = $CH-\underset{\displaystyle CH(OC_2H_5)_2}{\overset{\displaystyle CH(OH)CH_3}{|}}$ thréo

Carbamates : $\begin{matrix} R \\ \diagdown \\ \quad C=N-NH-COO-R'' \\ \diagup \\ R' \end{matrix}$

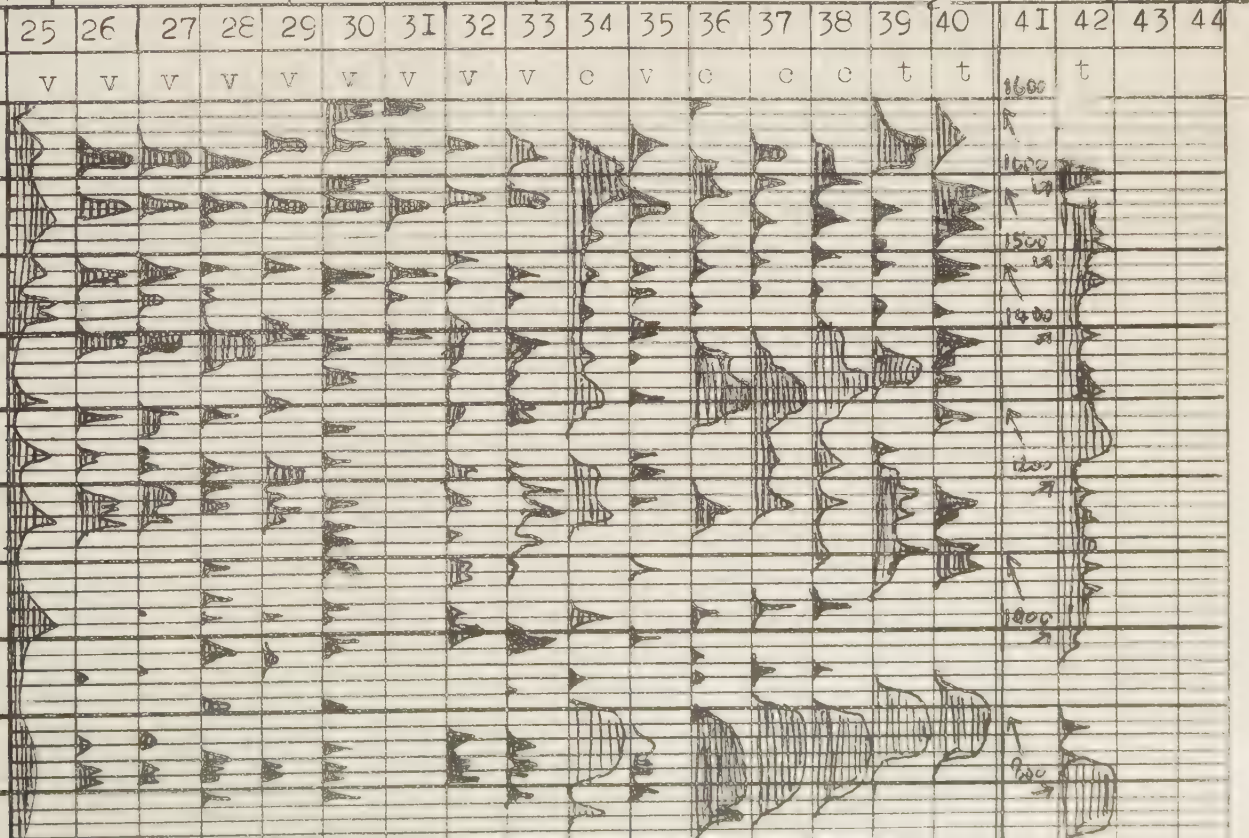
n°	R =	R' =	R'' =
39	C_2H_5	H	$CH(CH_3)CH_2OH$ & $CH_2CH(OH)CH_3$
40	C_2H_5	C_2H_5	" & "
41	H	H	" & "
42	H	H	$CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$ & $CH(CH_2OH)CH_2OC_6H_5$

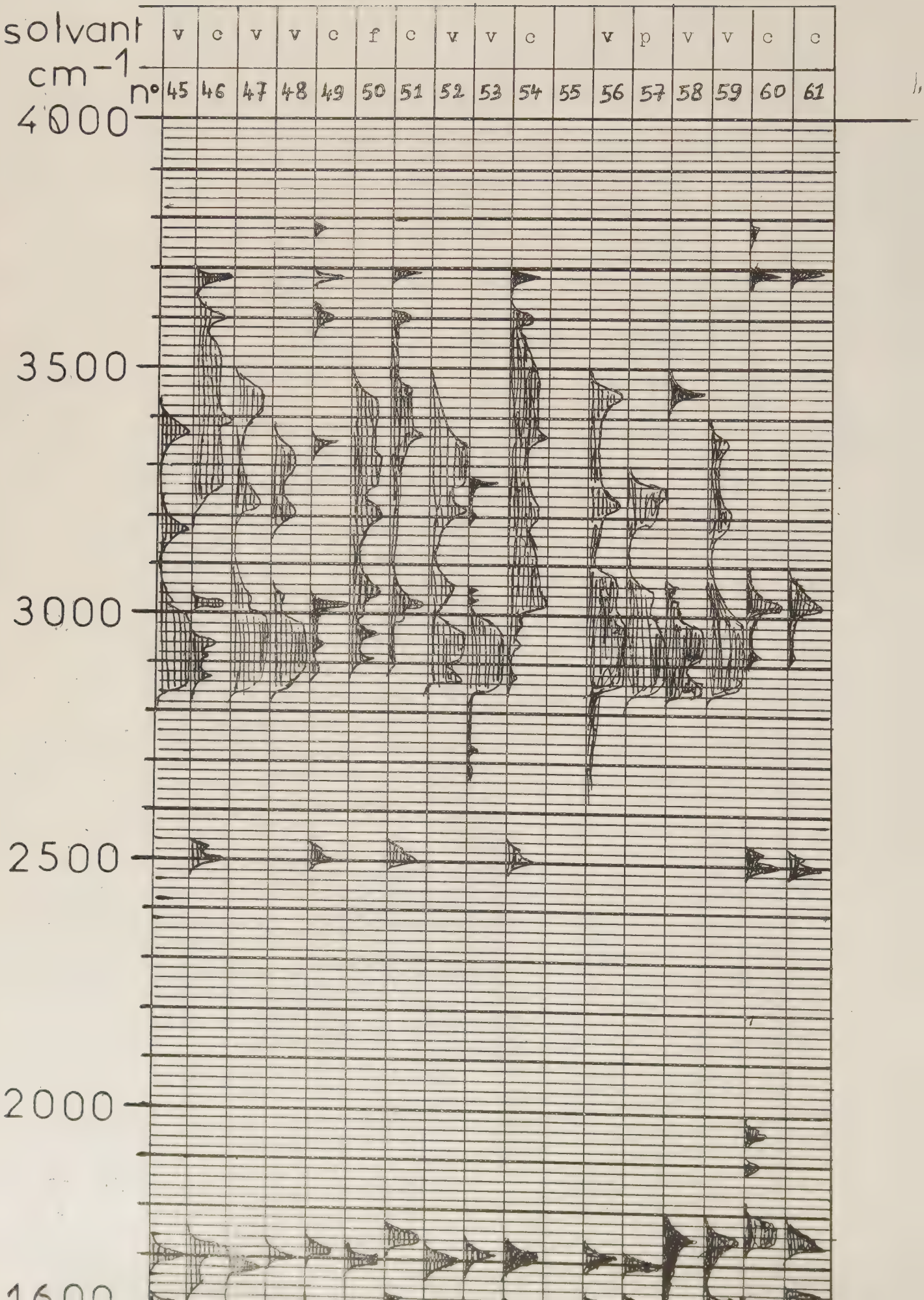
cm-1

solvant

1500

1000

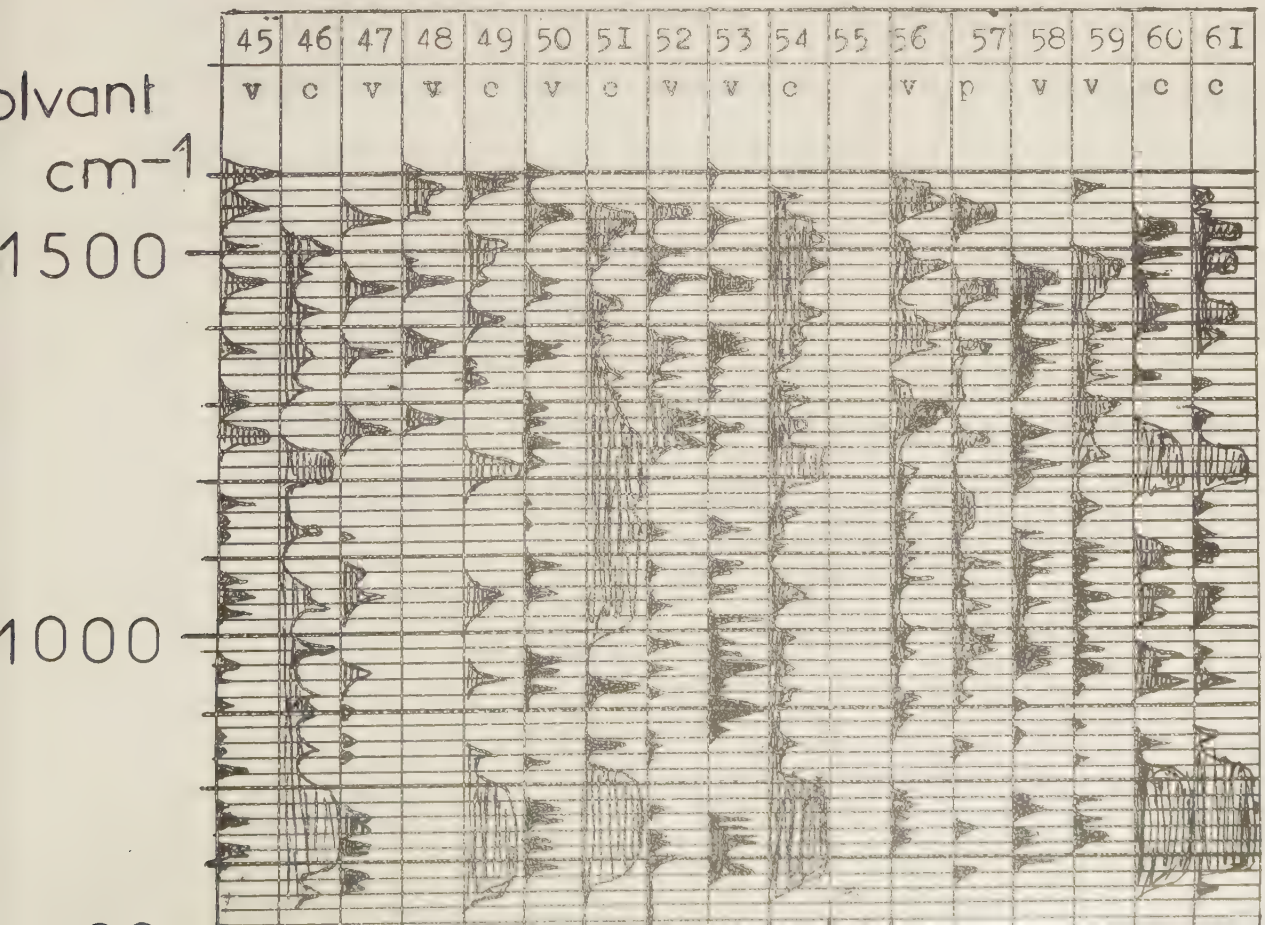



solvant
v c v v c f c v v c v p v v c c
cm-1
n° 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61
4000
3500
3000
2500
2000
1600

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} C=N-NH-CO-CR''$$

n°	R =	R' =	R'' =
45	p.$CH_3OC_6H_4$	H	$CH(CH_3)CH_2OH$
46	CH_3	CH_3	"
47	C_6H_5	H	"
48	"	"	$CH(CH_2CH)_2$
49	"	"	$CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$
50	"	"	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$
51	"	"	$CH_2C(OH)(CH_3)_2$
52	"	"	$CH_2CH(OH)CH_2CH$
53	"	"	$CH_2CH-CH_2-O-CH-C_6H_5$ (1,0)
54	o.HC-C_6H_4	"	$CH(CH_3)CH_2OH$
56	"	"	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$
57	$C_6H_5CH=CH-$	"	"

Oxazolidinones : Ar-CH=N-N-$CO\,CH_2$-CH-CH_2CR

58	Ar = C_6H_5	R = H
59	= o.HC-C_6H_4	= H
60	= C_6H_5	= $COCH_3$
61	= o.$CH_3CCOC_6H_4$	= $COCH_3$

R M N

Les spectres ont été enregistrés sur appareil Perkin Elmer R I2 à 60 Mégacycles.

Les déplacements ont été exprimés en ppm en prenant pour origine le tétraméthyl silane (TMS);la référence utilisée a été chaque fois que celà était possible le TMS.Nous avons également utilisé le DMSO (δ=2,55).

Multiplicité: Signification des symboles:

-s : singulet

-d : doublet

-t : triplet

-q : quadruplet

-M : Multiplet (résolu)

-m : massif (non résolu)

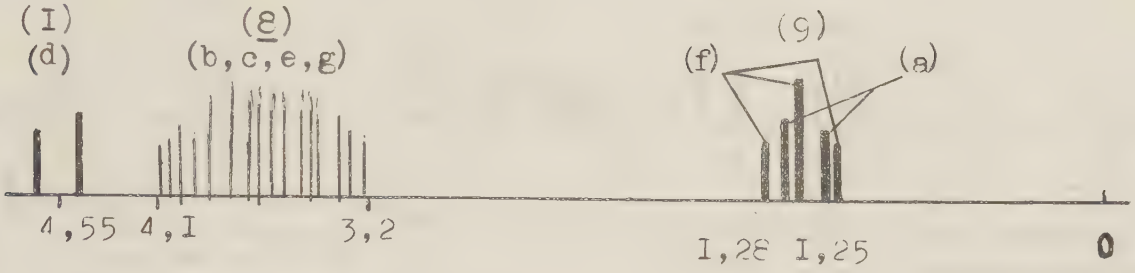
-d x d : doublet de doublet.

Les spectres de RMN de la plupart des carbazates sont schématisés dans la partie théorique après déplacement des protons échangeables à l'acide.les spectres de RMN montrent,avant échange,deux massifs larges dont les attributions sont indiquées ci-dessous:

$$\delta = \underset{4,0}{\overset{\downarrow 2}{NH_2}}-\underset{6,85}{\overset{\downarrow}{NH}}-COOR$$

L'échange avec l'eau lourde ne permet pas de calculer les pourcentages d'isomères,à cause du pic DC$\underline{H}$.

I- $CH_3\overset{(a)}{CH}(\overset{(g)}{OH})\overset{(b)}{CH}(\overset{(g)}{OH})\overset{(c)}{CH}(O\overset{(d)}{CH_2}\overset{(e)}{CH_3})_2$ érythro ou thréo. CCl_4.



Interprétation:

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages(Hz)
4,55	I	d	(d)	J_{cd}= 6
4,I-3,2	8	m	(b,c,e,g)	-
I,2E	6	t	(f)	J_{ef}= 7
I,25	3	d	(a)	J_{ab}= 6

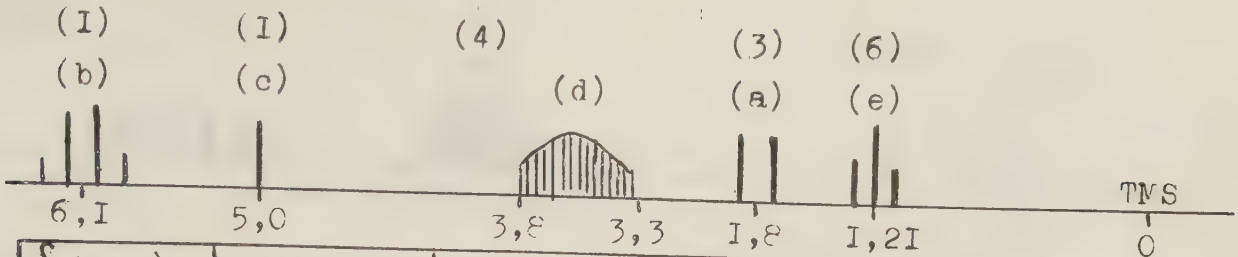
2- $CH_3\overset{(a)}{CH}(\overset{(b)}{Br})\overset{(c)}{CH}(\overset{(d)}{Br})\overset{(e)}{CH}(O\overset{(f)}{CH_2}CH_3)$ érythro + thréo (trace) CCl_4

4,7-4,I	3	M	(b,c,d)	-
4,0-3,4	4	M	(e)	-
I,76	3	d	(a)	J_{ab}=6
I,74		d	(a)(thréo)	J_{ab}=6
I,2I	6	t	(f)	J_{ef}=7

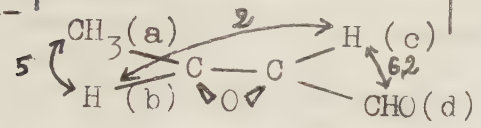
Le déplacement chimique du proton (b) aété déterminé par découplage: 4,23.

3- $CH_3-CH=C(Br)CH(OCH_2CH_3)_2$ CCl_4

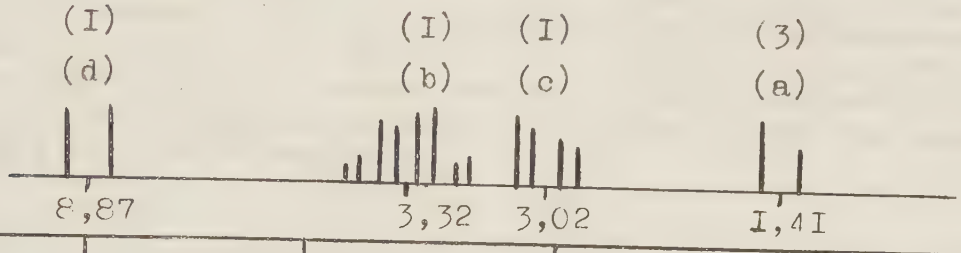
(a) (b) (c) (d)(e)



δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages (Hz)
6,I	I	q	(b)	J_{ab} = 7,3
5,0	I	s	(c)	0
3,8-3,3	4	M	(d)	-
I,8	3	d	(a)	J_{ab} = 7,3
I,2I	6	t	(e)	J_{de} = 7,0

4- 

trans CCl_4



8,87	I	d	(d)	J_{cd} = 6,2
3,32	I	q x d	(b)	J_{bc} = 2
3,02	I	d x d	(c)	J_{ab} = 5,0
I,4I	3	d	(a)	

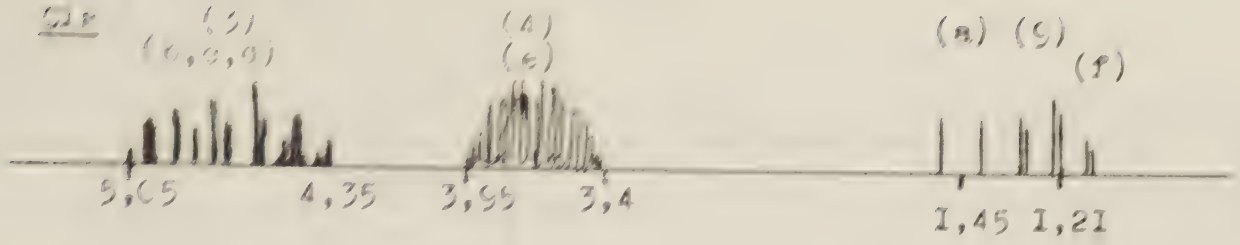
5- $CH_3-CH-CH-CH(OCH_2CH_3)_2$ trans CCl_4

(a) (b) (c) (d) (e) (f,f')

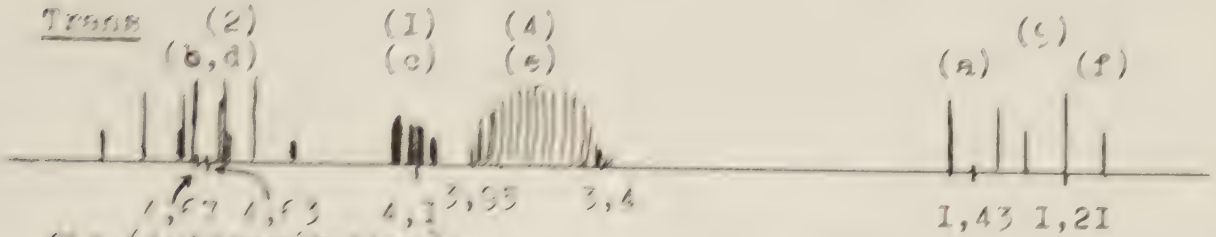
4,4C	I	d	(d)	J_{ab} = 5,3
4,0-3,5	4	M	(e)	J_{bc} = 2
3,IC	I	q x d	(b)	J_{cd} = 4
2,36	I	d x d	(c)	
I,44	3	d	(a)	
I,37	6	d	(f)	J_{ef} = 7
I,35		d	(f')	

6 & 7 $CH_3-\underset{\underset{CHO}{|}}{CH}-CH-CH(OCH_2CH_3)_2$ (a) (b) (c) (d) (e) (f)

Cis



Trans



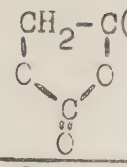
Cis (interprétation):

δ(ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplage(Hz)
5,05-4,37	3	M	(b,c,d)	-
3,95-3,4	4	M	(e)	-
1,45	3	d	(a)	$J_{ab} = 6,2$
1,21	6	2 t	(f)	$J_{ef} = 7$

Le déplacement chimique du proton (b) a été trouvé égal à 4,53 car d'couplage.

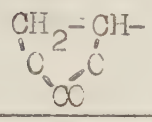
Trans:

4,67	2	q x d	(b)	$J_{ab} = 6,2$
4,53		d	(d)	$J_{bc} = 5,7$
4,1	1	d x d	(c)	$J_{cd} = 4$
3,95-3,4	4	M	(e)	-
1,43	3	d	(a)	$J_{ab} = 6,2$
1,21	3	t	(f)	$J_{ef} = 7$

10-  $CDCl_3$

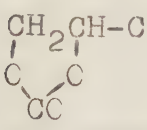
δ(ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplage (Hz)
4,15	2	s	CH_2	0
1,51	6	s	CH_3	0

(a) (b)

13-  $CDCl_3$

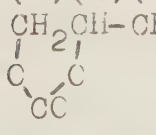
7,4-6,7	5	m	C_6H_5	-
5,13-4,8	1	M	CH	-
4,7-3,9	4	M	(a,b)	-

(a)(b)(c) (d)(e)

14-  CCl_4

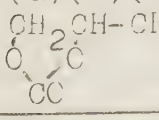
4,7-4,3	4	M	(a,b,c)	-
4- 3,4	4	M	(d)	-
1,25	6	t	(e)	$J_{de} = 6$

(a)(b)(c) (d)(e)

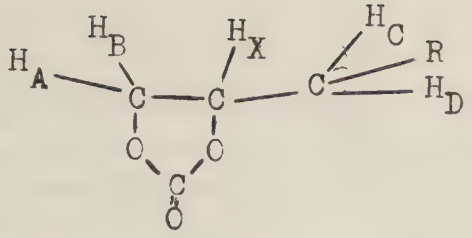
17-  $CDCl_3$

4,8-5,2	1	m	(b)	-
4,8-4	6	M	(a,c,d)	-
1,28	3	t	(e)	$J_{de} = 8$

(a)(b)(c) (d)

19- 

5,2-4,85	1	M (dxdxdxd)	(b)	3;4;6;8.
4,8-4,05	4	M	(a,c)	-
2,10	3	s	CH_3(d)	0



I8- R =OH DMSO

δ(ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages (Hz)
4,63	I	t x d x d (I2 pics)	H_X	J_{AX} = 7,3 ; J_{BX} = 6,3 ; $J_{CX}=J_{DX}$ = 3 ; J_{AB} = 8 ; J_{CD} = I3 ; $J_{CE}=J_{DE}$ = 6
4,I7	2	syst. ABX	$H_A;H_B$	
3,64	2	" "	$H_C;H_D$	
4,55 (variable)	I	t	OH_E	

20- R =Cl $CDCl_3$

5,C3	I	t x d x d (I2 Pics)	H_X	J_{AX} =7,8 ; J_{BX} = 6,0 ; $J_{CX}=J_{DX}$ =3,8 ; J_{AB} = 8,7 ; J_{CD} = I2,5
4,47	2	syst. ABX	$H_A;H_B$	
3,8I	2	" "	$H_C;H_D$	

2I- $(-CH_2OCOCCl_3)_2$

4,7C	-	s	CH_2	0

22- $CCl_3COOCH_2CH(OCOCCl_3)CH_3$

5,I5-5,60	I	M	CH	-
4,8C-4,3o	2	M	CH_2	-
I;5C	3	d	CH_3	J = 6

23- $CCl_3COOCH_2CH(OCOCCl_3)CH_2Cl$
(a)(b) (c)

5,70-5,28	I	M	(b)	-
4,78-4,65	2	M	(a)	-
3,87	2	d	(c)	J = 6

34- $NH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH(OCH_2CH_3)_2$ (a)(b) (c) (d)(e) $CDCl_3$

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplage(Hz)
4,6-4,3	3	M	(a,d)	
4,I-3,6	8	m	(b,d,C$\underline{H}$,NH_2)	
I,42	6	t	(e)	J_{de} = 6
I,40		t	(e)	
7-6,6	I	m	NH	

36- $NH_2NHCOOCH_2C(OH)(CH_3)_2$ $CDCl_3$

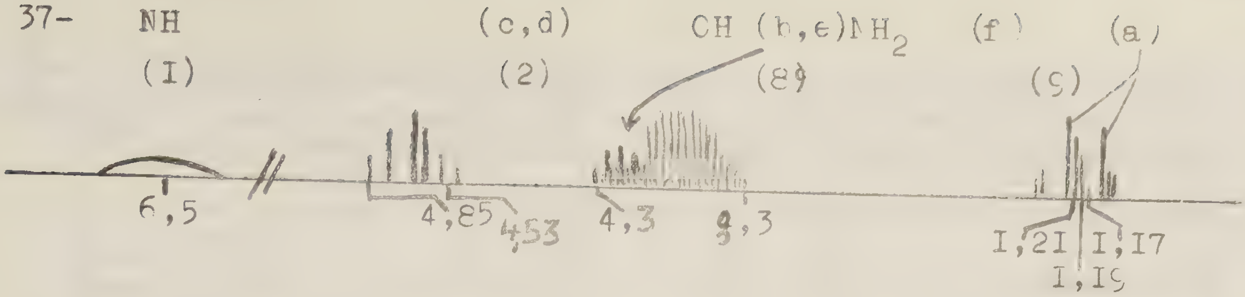
7,I-6,6	I	m	NH	
4,0	2	s	CH_2	0
3,9-3,6	3	m	NH_2,OH	
I,2	6	s	CH_3	0

37- $NH_2NHCOO-CH-CH(OH)CH_3$ (c)(b) (a), with $CH(OCH_2CH_3)_2$ (d)(e)(f) on C(c) — *érythro* $CDCl_3$

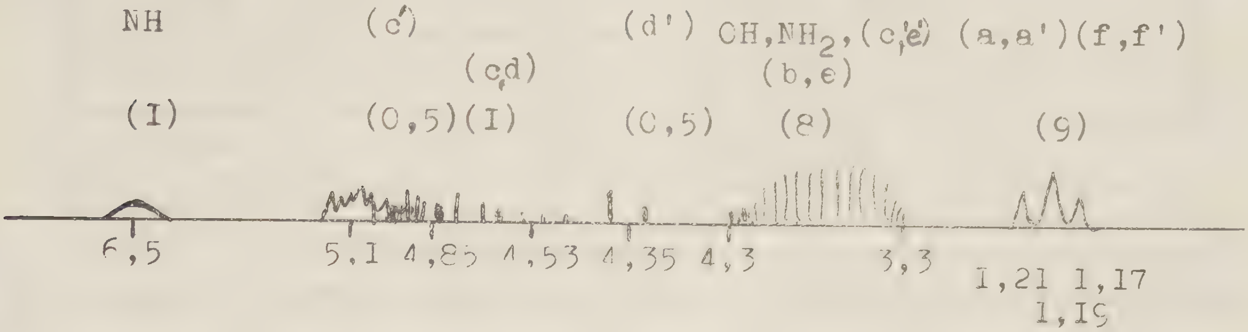
6,4-5,9	I	m	NH	
4,85-4,53	2	M	(c,d)	
4,3-3,3	8	M	NH_2,OH,(b,e)	
I,2I	9	t	(f)	J_{ef} = 6,7
I,I9		t	(f)	
I,I7		d	(a)	J_{ab} = 5,3

Le spectre du mélange initial montre en plus un massif à 4,8-5,I ppm et un doublet à 4,35 ppm attribués à l'isomère de position $NH_2NH-COO-CH(CH_3)-CH(OH)CH(OCH_2CH_3)_2$ (b')(c') (d') (e')(f'), CH_3 (a').

37-



37-bis (mélange initial)



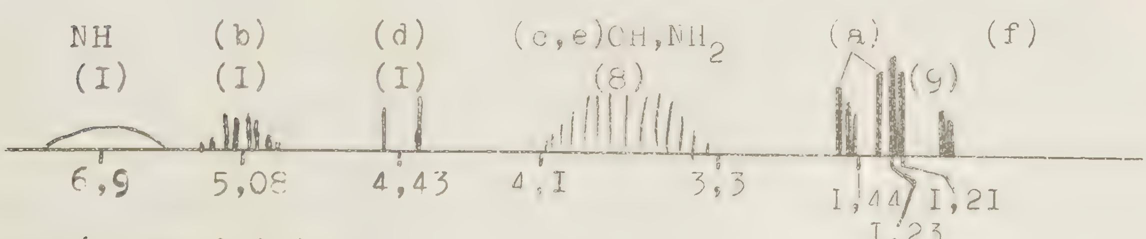
38- $NH_2NH\text{-}COO\text{-}\overset{(b)}{CH}\text{-}\overset{(c)}{CH}(OH)\overset{(d)}{CH}(O\overset{(e)}{CH_2}\overset{(f)}{CH_3})_2$ <u>thréo</u> $CDCl_3$

$\quad\quad\quad\quad|$
$\quad\quad\quad CH_3$ (a)

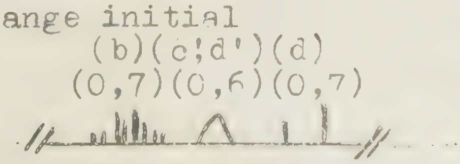
δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages(Hz)
6,7-7,2	I	m	NH	
5,08	I	q x d	(b)	$J_{bc}=3; J_{ab}=6$
4,43	I	d	(d)	$J_{cd}=7$
4,I-3,3	8	M	CH,NH_2,(c,e)	
I,44		d	(a)	$J_{ab}=6$
I,23	9	t	(f)	$J_{ef}=7$
I,2I		t	(f)	

Le spectre du mélange initial montre en plus un massif à 4,7 ppm attribué à l'isomère de position (protons c'&d')

$NH_2NH\text{-}COO\text{-}\overset{(c')}{CH}\text{-}\overset{(b')}{CH}(OH)\overset{(a')}{CH_3}$
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad|$
$\quad\quad\quad\quad\quad CH(O CH_2 CH_3)_2$
$\quad\quad\quad\quad\quad$ (d') (e') (f')



38-bis Mélange initial



39- $CH_3CH_2NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$ (60%) + $CH_3CH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_3$ (40%)
$CDCl_3$

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages (Hz)
6,1-5,7	1	m	NH	
5,1-4,6	0,6	M	COOCH	
4,25-3,8	3 x 0,4	m	$COOCH_2$ CHOH	
3,65-3,5	2 x 0,6	M	CH_2OH	
3,45-2,9	3	M	CH_2N OH	
1,25-1,0	6	M	CH_3	

40- $(CH_3CH_2)_2NCOOCH(CH_3)CH_2OH$ (64%) + $(CH_3CH_2)_2NCOOCH_2CH(OH)CH_3$ (36%)
CCl_4

5,0-4,6	0,64	M	COOCH	
4,1-3,9	3 x 0,36 + 1	M	$COOCH_2$ CHOH	
3,6-3,1	2 x 0,64 + 4	M	CH_2N CH_2OH	
1,3-1,0	9	M	CH_3	

41- $NH_2COOCH(CH_3)CH_2OH$ (59%) + $NH_2COOCH_2CH(OH)CH_3$ (41%)
H_2O-HCl

5-4,5	0,59	M	COOCH	
4-3,9	3 x 0,41	m	CHOH $COOCH_2$	
3,7-3,5	2 x 0,59	M	CH_2CH	
1,15	3	d	CH_3	J = 6

42- $CH_3CH_2NHCOOCH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$ (68%) + $CH_3CH_2NHCOOCH(CH_2OC_6H_5)CH_2OH$ (32%)
CCl_4

7,3-6,7	5	M	C_6H_5	
5,8-5,5	1	m	NH	
5,2-4,9	0,32	m	COOCH	
4,3-3,7	6 - 0,32	m	CH_2O OH	
3,3-2,8	2	M	CH_2N	
1,0	3	t	CH_3	

45- $p.CH_3OC_6H_4CH{=}N{-}NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$ DMSO

δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplage(Hz)
8,0	I	s(large)	CH=	0
7,7-7,45	2	m	C_6H_4	
7,05-6,7	2	m		
5,I-4,6	2	m	OH , CHoCO	
3,79	3	s	OCH_3	
3,7-3,4	2	m	CH_2OH	
I,3	3	d	CH_3	J = 7
IO,87	I	s	NH	

46- $(a)CH_3$, $(b)CH_3$ $C{=}N$ $NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$ (c)(d) (e) $CDCl_3$

8,7-8,2	I	m	NH	
5,I-4,7	I	m	(c)	
4,I-4,5	I	m	CH	
3,44	2	d	(e)	$J_{ce} = 3$
I,97	3	s	(a)	
I,86	3	s	(b)	
I,25	3	d	(d)	$J_{cd} = 6$

47- $C_6H_5CH{=}N{-}NHCOOCH(CH_3)CH_2OH$ CD_3COCD_3

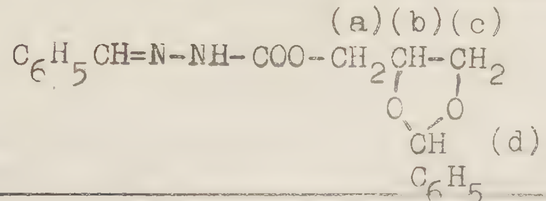
9,9	I	s(large)	NH	
7,98	I	s	CH=	
7,6-7,4	2	m	C_6H_4	
7,3-7,I5	3	m		
5,I-4,7	I	M	COOCH	
3,9-3	3		OH	
3,62	3	d	CH_2OH	J = 6
I,24	3	d		J = 7

Dans les spectres 48 à 52 les déplacements chimiques des protons aliphatiques sont identiques à ceux des carbazates correspondants; les protons benzèniques montrent un massif à 7,2-7,8 ppm. La multiplicité des protons hydroxyle est indiquée partie théorique (p. 57). Nous avons seulement indiqué les déplacements des protons CH=N et NH:

$C_6H_5CH=N-NH-COOR$ DMSO

n°	R=	Déplacements chimiques:	
		N<u>H</u>	C<u>H</u>=N
48	$-CH(CH_2OH)_2$	II,08	8,04
49	$-CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$	II,IO	7,97
50	$-CH_2CH(OH)CH_2Cl$	II,05	8,05
5I	$-CH_2C(OH)(CH_3)_2$	IO,95	8,IO
52	$-CH_2CH(OH)CH_2OH$	II,I3	8,05

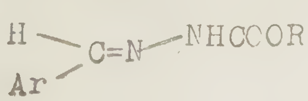
53-



δ (ppm)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages(Hz)
II,5	I	s(large)	NH	
8,07	I	s	CH=N	0
7,8-7,2	IO	m	C_6H_5	
5,65	I	s	(d)	
4,78	I	m	(b)	
4,3	4	m	(a,c)	

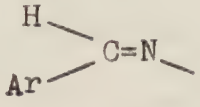
54 à 56 : $o.HO-C_6H_4-CH=N-NH-COO-R$

Dans les spectres précédents, nous avons observé un seul déplacement pour le proton CH=N même en changeant de solvant ou en présence d'acide. On pouvait donc supposer avoir en solution uniquement l'isomère syn qui est le plus stable:



<u>Syn</u>

Au contraire,pour ces trois produits , nous avons mis en évidence l'isomère syn.On observe en effet un pic de faible intensité attribuable au proton CH=N de l'isomère syn.Ce pic est déplacé vers les champs forts par rapport au pic principal.



anti (0 à 10%)

Dans le cas des(dinitro-2,4 phényl)hydrazones, KARABATSOS et coll. (63) observent également deux pics dont le plus faible,déplacé vers les champs forts,est attribué à l'isomère anti.

Les déplacements et pourcentages observés pour nos ortho-hydroxybenzylidène-carbazates sont indiqués ci-dessous:

o.HO-C_6H_4-CH=N-NHCOO-R Solvants: a : CD_3COCD_3

b : DMSO

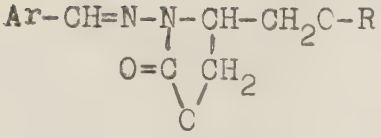
c : DMSO/$CDCl_3$ (ins.^{3}dans $CDCl_3$ pur)

n°	R=	Solvant	Déplacements			
			o.HO-	NH	CH=N	%
54	$CH(CH_3)CH_2OH$	a	9,95	9,95	8,05 7,60	trace
55	$CH_2CH(OH)CH_2OC_6H_5$	b	10,99	11,12	8,28 8,01	trace
		c	"	"	8,08 7,87	90 10
56	$CH_2CH(OH)CH_2Cl$	b	11,11	10,8-11	8,25 -	
		c	"	"	8,15 7,88	91 9

57- $C_6H_5CH=CH-CH=N-NH-COO-CH_2CH(OH)CH_2Cl$
(a)(b)(c)

δ ppm	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages(Hz)
11	1	m	NH	
8-7,3	7	M	C_6H_5,(b,c)	
6,95	1	d	(a)	6

58 à 6I : Oxazolidinones :



: a : DMSO

58- : Ar = $-C_6H_5$ R = H Solvants : b : DMSO/$CDCl_3$

: c : $CDCl_3$

δ (ppm) (solvant)	Nombre de protons	Multiplicité	Attribution	Couplages(Hz)
8,34 (a)	I	s	CH=N syn	0
8,3 / 7,9 (b)	0,89 / 0,11	s	CH=N syn / anti	0 / 0
7,8-7,3	5	M	C_6H_5	
4,6-4,3	3	m	N-C<u>H</u>, COC<u>H</u>$_2$	
3,5-3,9	2	m	<u>CH_2</u>OH	
5,3	I	m	<u>OH</u>	

59- : Ar = p.HO-C_6H_4- R=H

8,5 (a)	I	s	CH=N syn	0
8,5 / 8,16 (b)	I / trace	"	" syn / anti	0 / 0
7,65-6,77	4	M	C_6H_4	
5,25	I	t (b)	CH_2O<u>H</u>	
4,65-4,4	3	m	N-C<u>H</u>, COO<u>CH$_2$</u>	
3,5-4,1	2	m	<u>CH_2</u>	

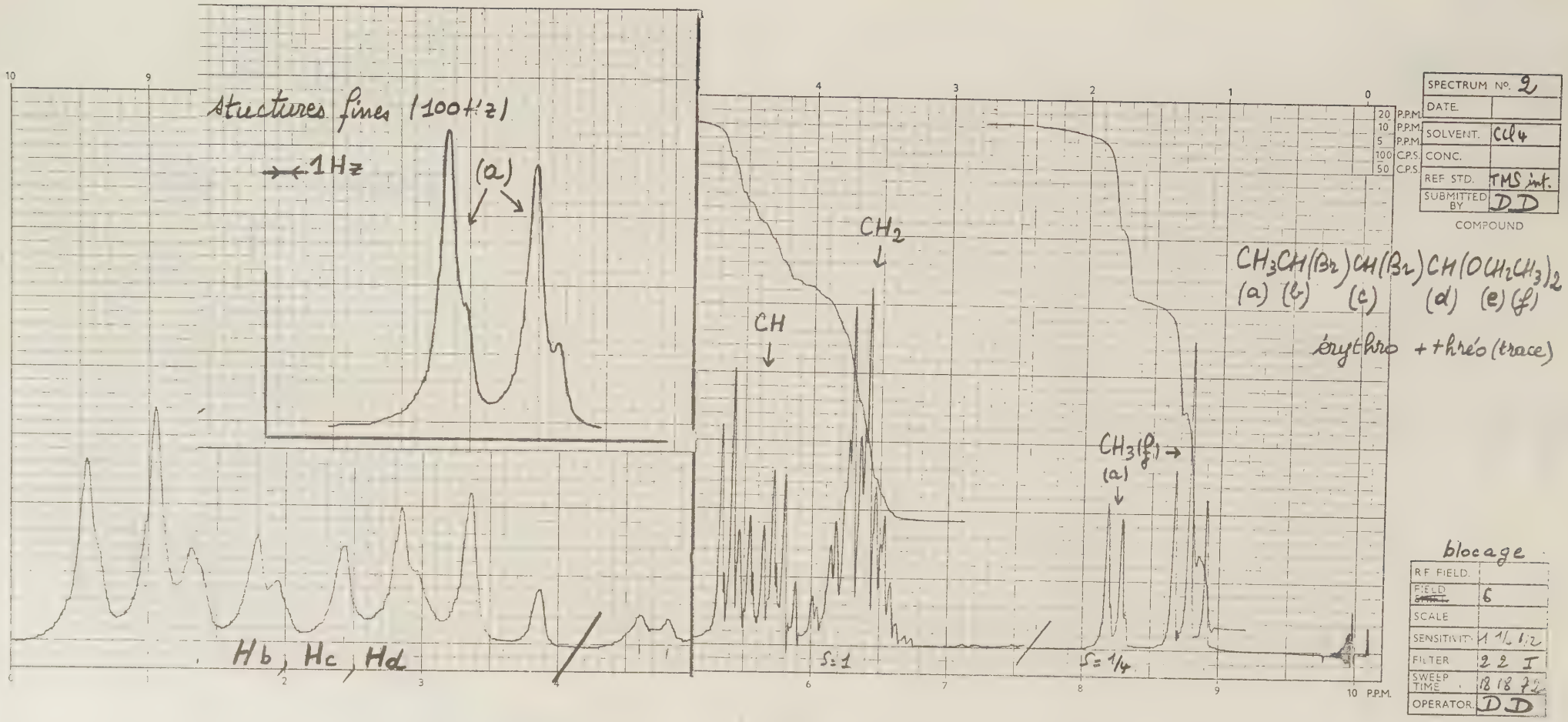
6C- : Ar = C_6H_5 R=-COCH_3 $CDCl_3$

8,87	I	s	CH=N	0
7,8-7,2	5	M	C_6H_5	
4,55-4,2	5	M	N-C<u>H</u>, <u>CH_2</u>O	
2,04	3	s	<u>CH_3</u>	0

6I- : Ar = p.CH_3COO-C_6H_4- R = CO<u>CH_3</u> $CDCl_3$

(a) (b)

8,9	I	s	CH=N	0
7,95-7	4	M	C_6H_4	
4,6-4,2	5	m	N-C<u>H</u>, <u>CH_2</u>O	
2,33	3	s	(a)	0
2,14	3	s	(b)	0



SPECTRUM No.	2
DATE.	
SOLVENT.	CCl_4
CONC.	
REF STD.	TMS int.
SUBMITTED BY	D D

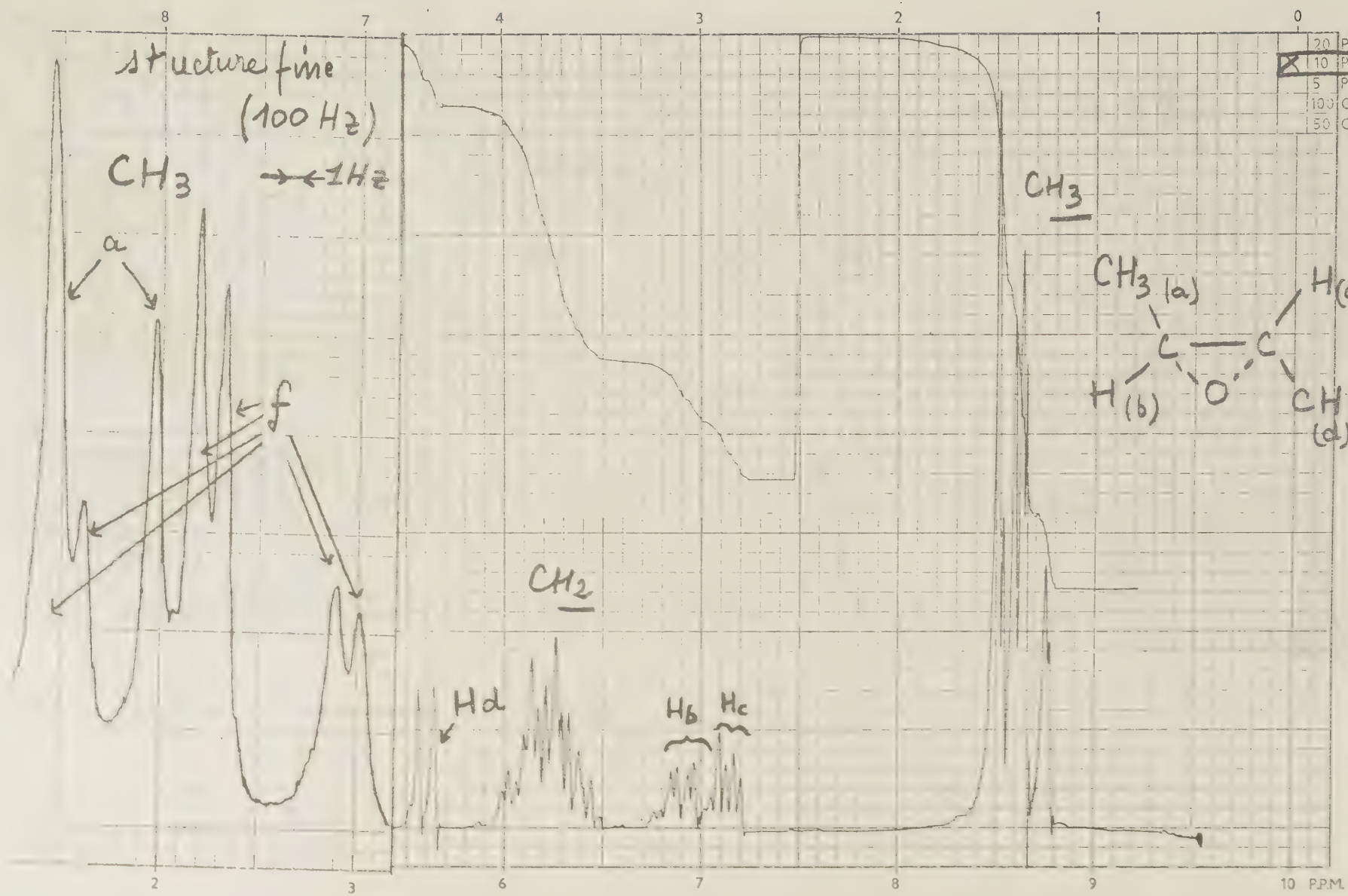
COMPOUND

$CH_3CH(Br_2)CH(Br_2)CH(OCH_2CH_3)_2$
(a) (b) (c) (d) (e) (f)

érythro + thréo (trace)

blocage

RF FIELD.	
FIELD	6
SCALE	
SENSITIVITY	1 1/2 1/2
FILTER	2 2 I
SWEEP TIME	18 18 72
OPERATOR.	D D

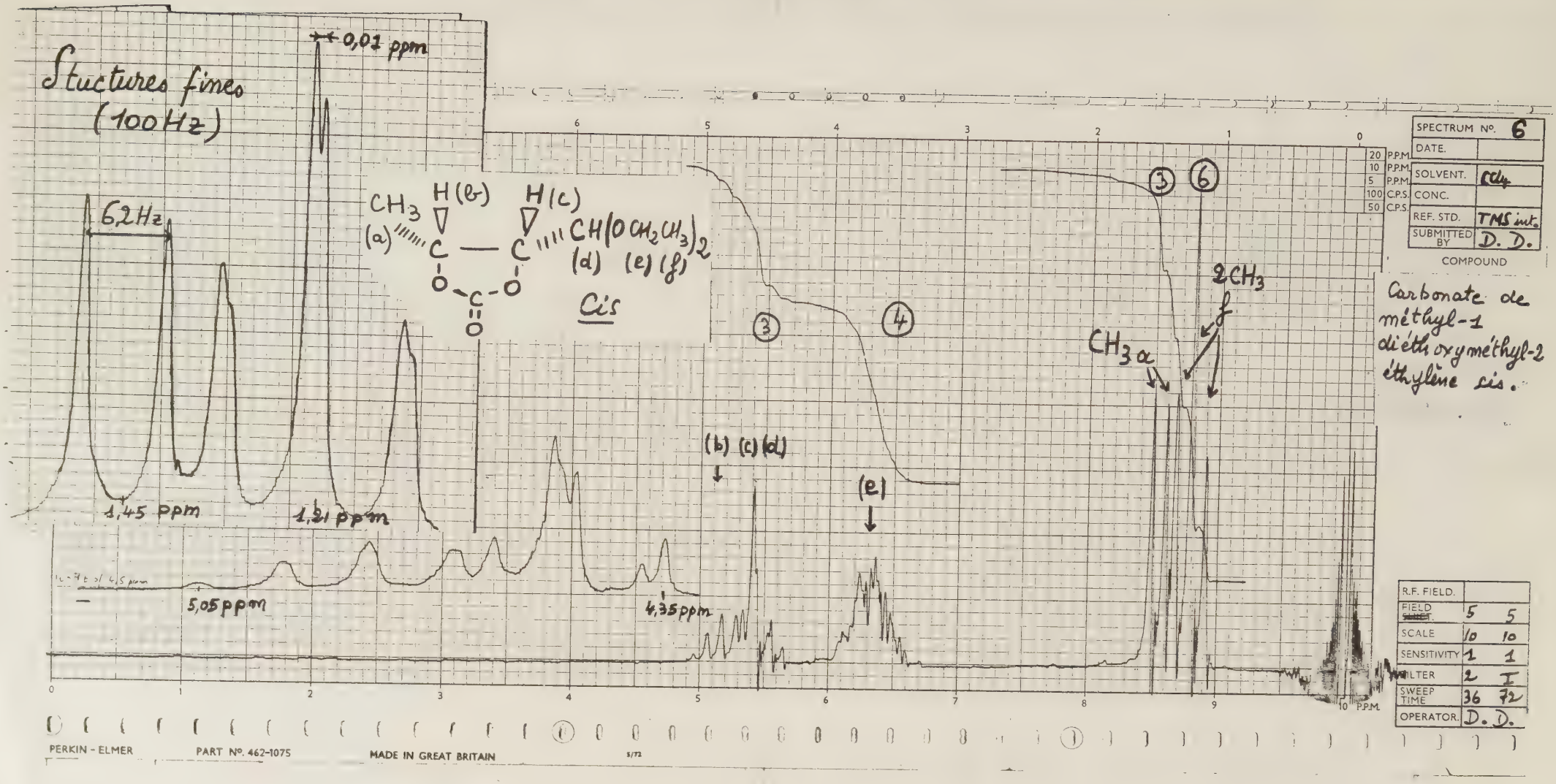


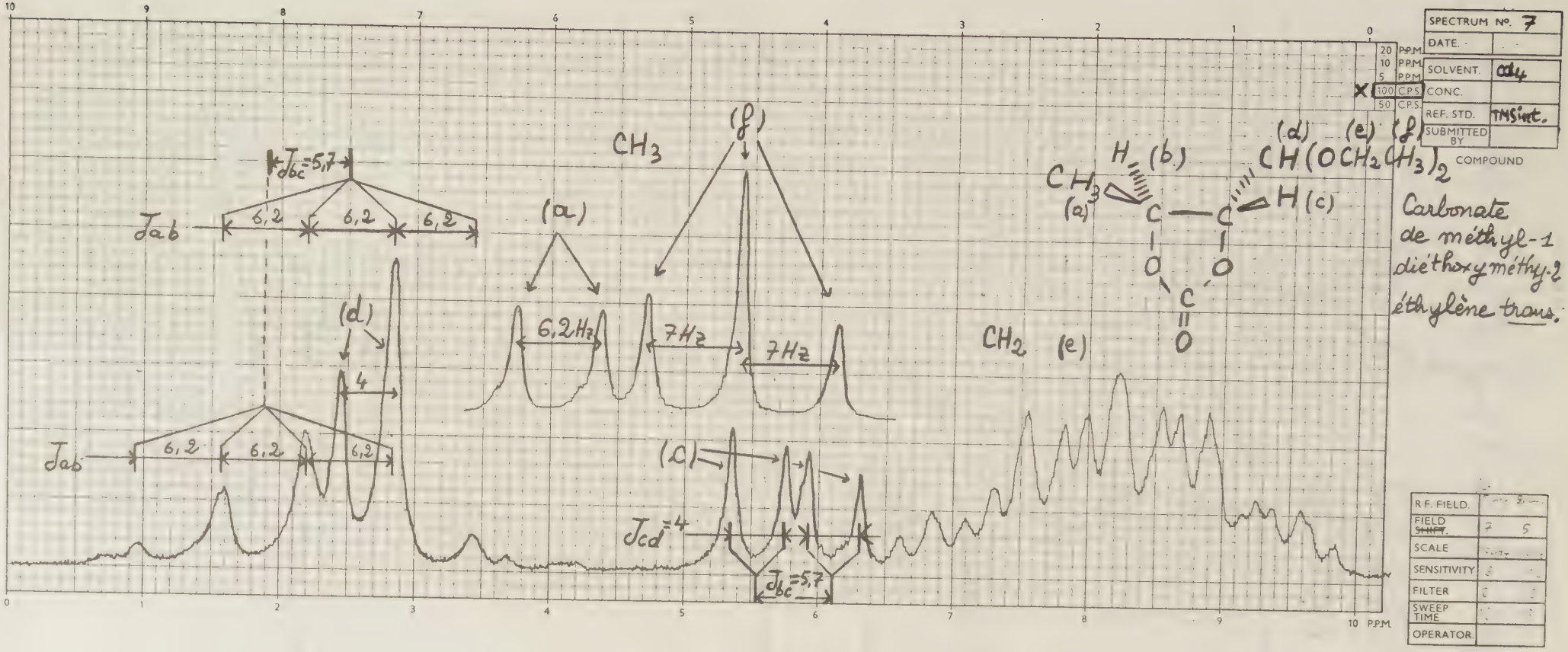
SPECTRUM Nº. 5	
DATE.	- / -
SOLVENT.	
CONC.	
REF. STD.	
SUBMITTED BY	Rey.

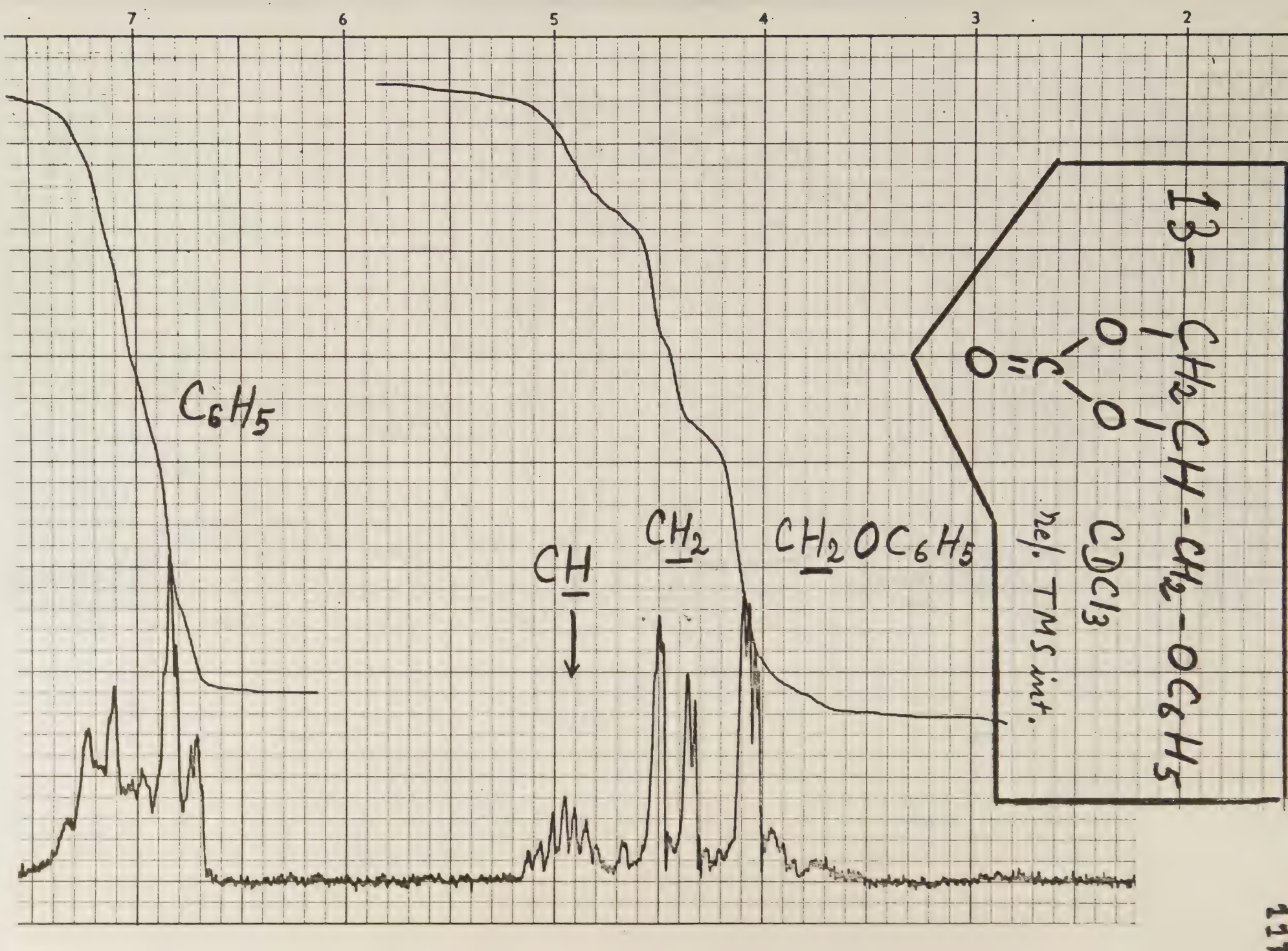
COMPOUND

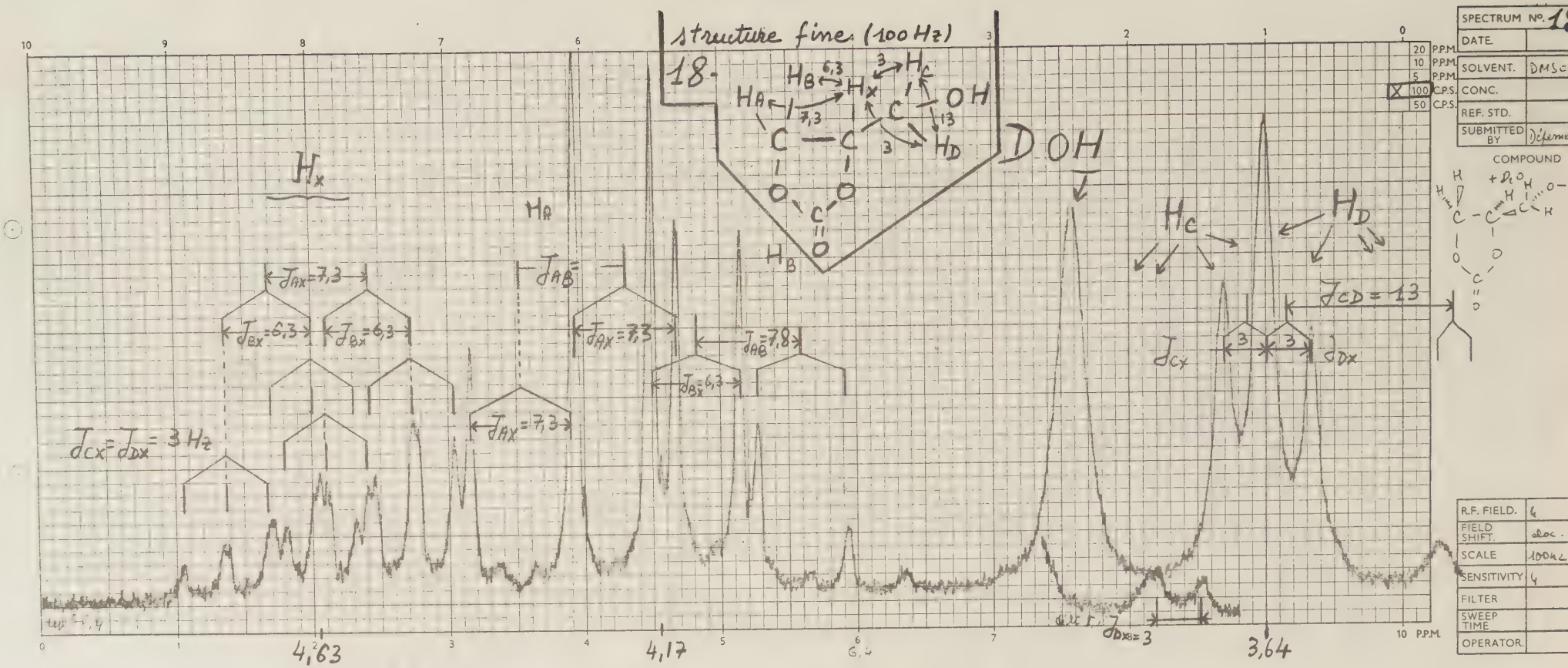
Stockage

R.F. FIELD.	5
FIELD SHIFT	
SCALE	10 ppm
SENSITIVITY	1/2
FILTER	
SWEEP TIME	
OPERATOR	


Stuctures fines
(100 Hz)
0,01 ppm
6,2 Hz
1,45 ppm
1,21 ppm
5,05 ppm
4,35 ppm
CH3 H(b) H(c) CH(OCH2CH3)2
(a) (d) (e) (f)
Cis
(b) (c) (d)
(e)
CH3 a
2CH3 f
SPECTRUM No. 6
DATE.
SOLVENT. CCl4
CONC.
REF. STD. TMS int.
SUBMITTED BY D. D.
COMPOUND
Carbonate de méthyl-1 diéthoxyméthyl-2 éthylène cis.
R.F. FIELD.
FIELD 5 5
SCALE 10 10
SENSITIVITY 1 1
FILTER 2 I
SWEEP TIME 36 72
OPERATOR. D. D.
PERKIN - ELMER
PART No. 462-1075
MADE IN GREAT BRITAIN


10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 P.P.M.
20 P.P.M.
10 P.P.M.
5 P.P.M.
100 C.P.S.
50 C.P.S.
SPECTRUM No. 7
DATE.
SOLVENT. CCl4
CONC.
REF. STD. TMS int.
SUBMITTED BY
COMPOUND
Carbonate de méthyl-1 diéthoxyméthyl-2 éthylène trans.
(d) (e) (f)
CH(OCH2CH3)2
H (b.)
CH3 (a)
H (c)
CH3
(f)
(a)
6,2 Hz
7 Hz
7 Hz
Jab
6,2
6,2
6,2
Jbc=5,7
(d)
4
CH2 (e)
(c)
Jcd=4
Jbc=5,7
R.F. FIELD
FIELD SHIFT
SCALE
SENSITIVITY
FILTER
SWEEP TIME
OPERATOR

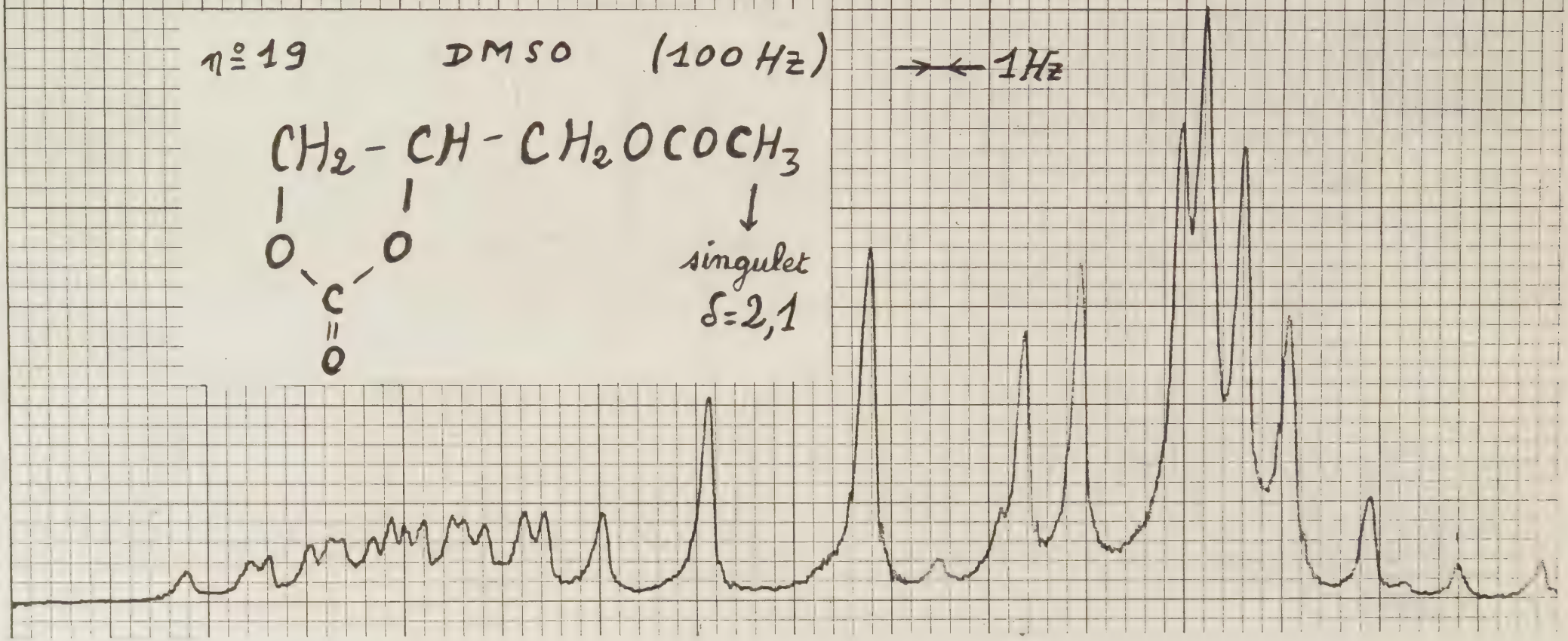

7
6
5
4
3
2
C_6H_5
CH
CH_2
$CH_2OC_6H_5$
1,3-
$CH_2CH-CH_2-OC_6H_5$
O
C
O
O
$CDCl_3$
ref. TMS int.

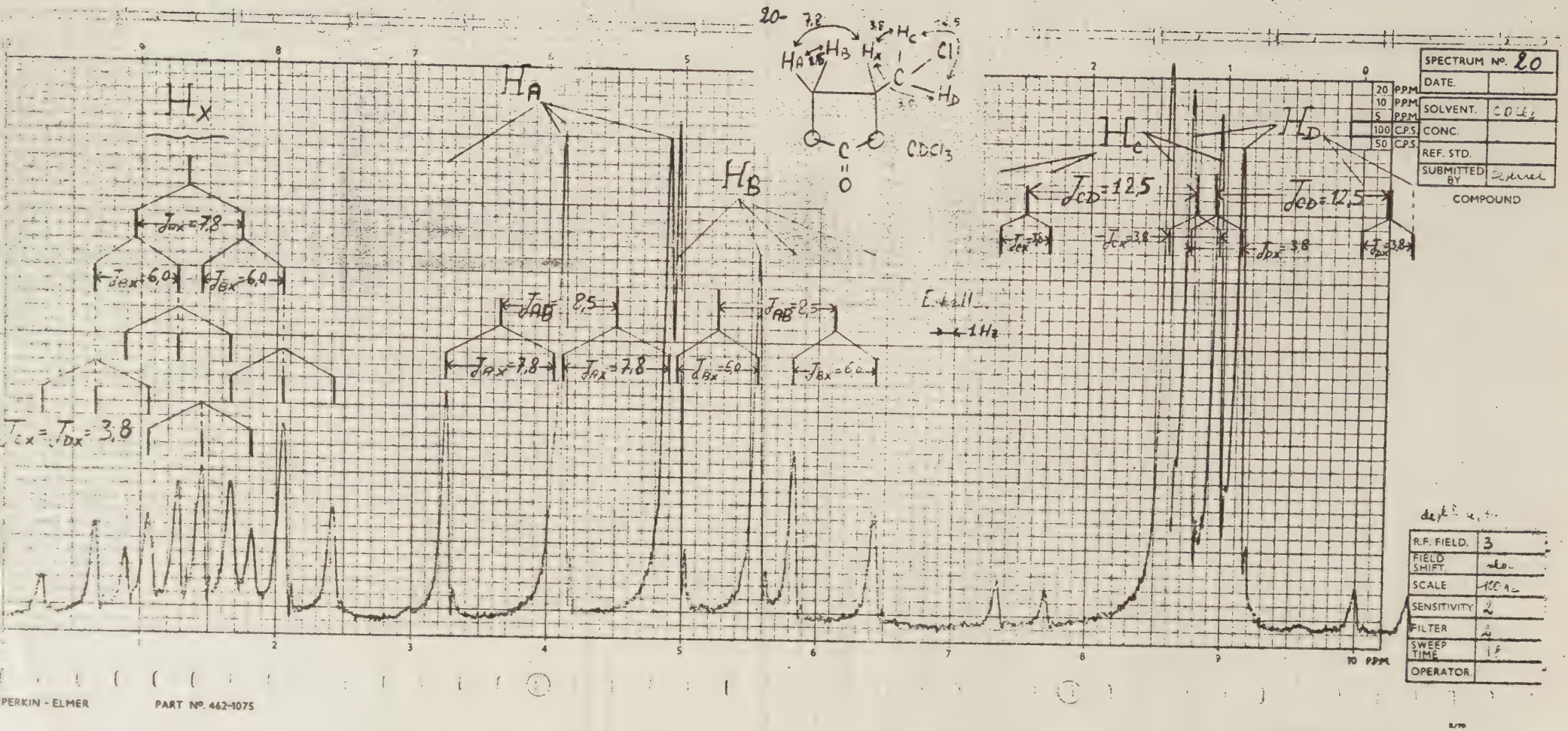

structure fine (100 Hz)
18-
DOH
H_x
H_A
H_B
H_C
H_D
$J_{AX}=7,3$
$J_{BX}=6,3$
$J_{AB}=7,8$
$J_{CX}=J_{DX}=3$ Hz
$J_{CD}=13$
4,63
4,17
3,64
10 P.P.M.
SPECTRUM No. 12
DATE.
SOLVENT. DMSO
CONC.
REF. STD.
SUBMITTED BY Déjeme
COMPOUND
R.F. FIELD. 4
FIELD SHIFT. doc.
SCALE 100Hz
SENSITIVITY 4
FILTER
SWEEP TIME
OPERATOR.

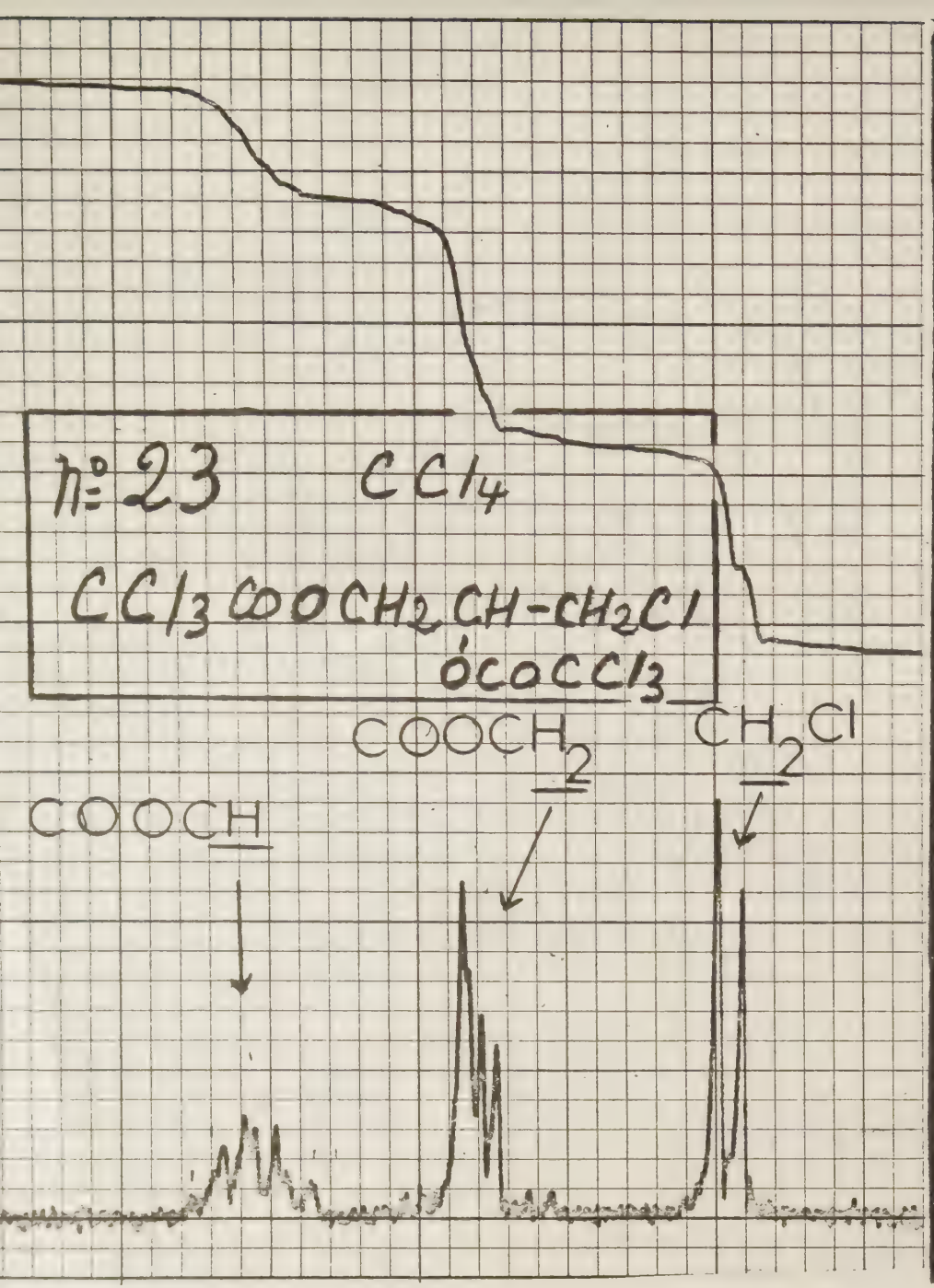
n° 19 DMSO (100 Hz)

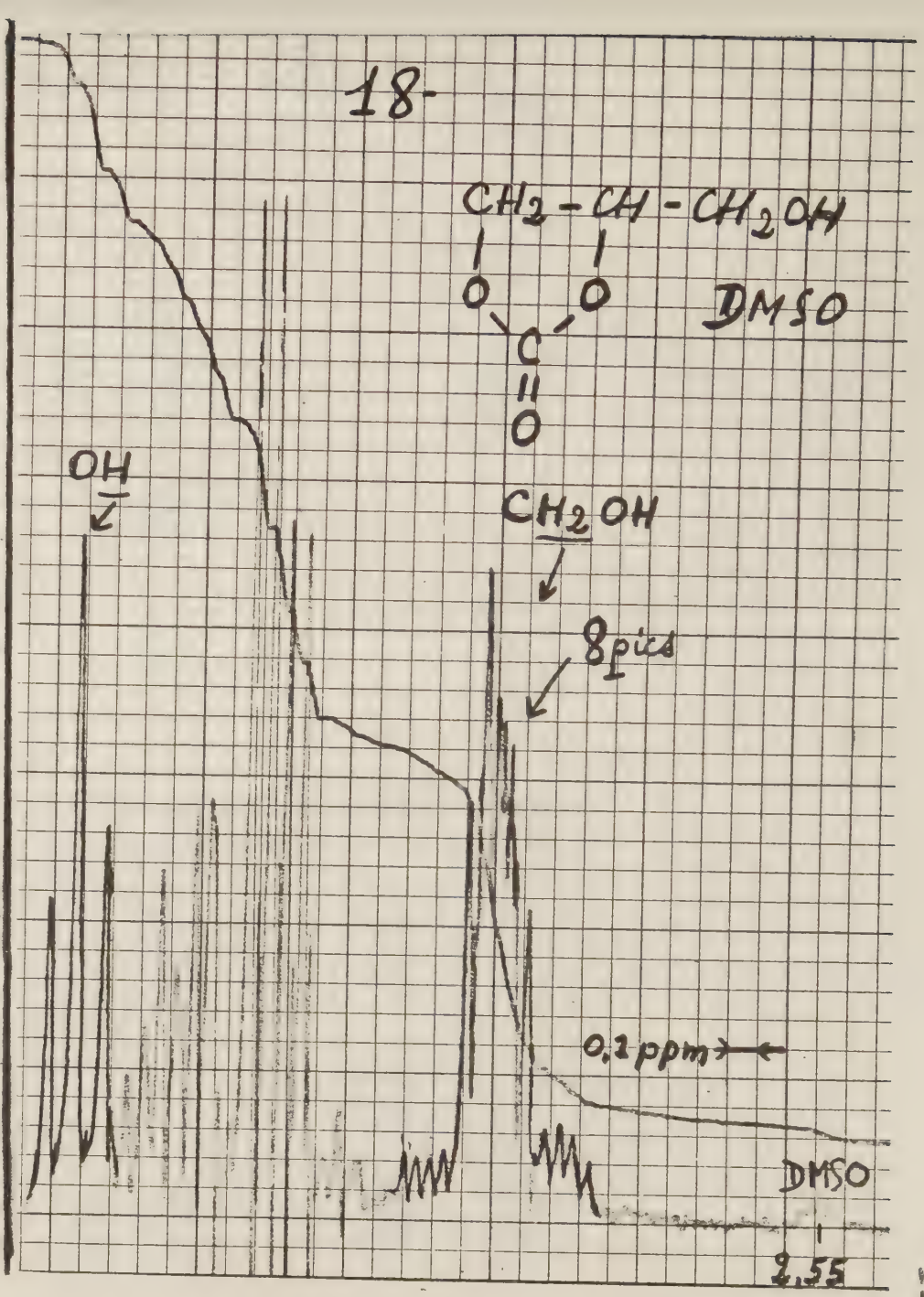
1 Hz

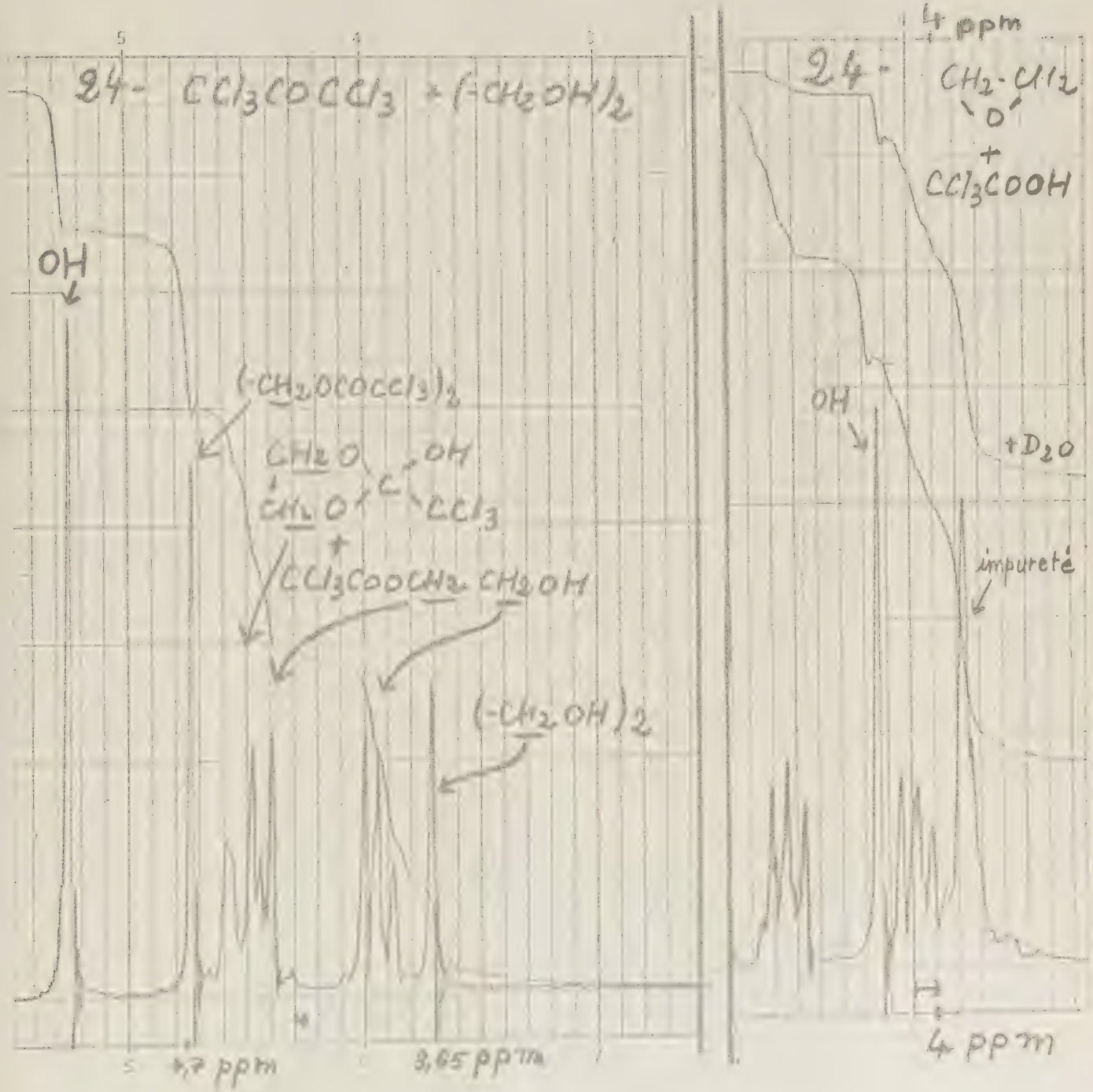
singulet
δ = 2,1

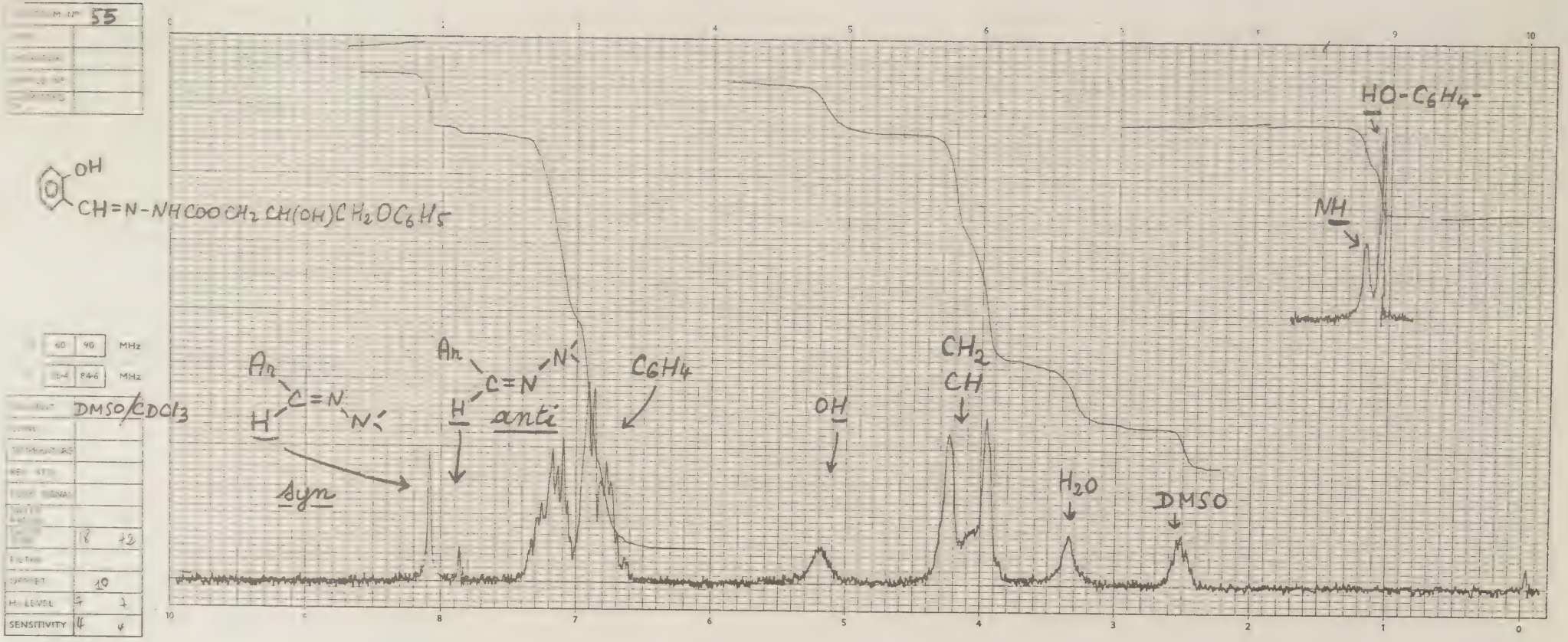



20-
7,8
3,5
2,5
H_A 1,5 H_B H_x H_c Cl
C
H_D
C
O
$CDCl_3$
H_x
H_A
H_B
H_c
H_D
$J_{ax}=7,8$
$J_{ex}=6,0$
$J_{Bx}=6,0$
$J_{AB}=8,5$
$J_{Ax}=7,8$
$J_{Ax}=7,8$
$J_{Bx}=6,0$
$J_{AB}=8,5$
$J_{Bx}=6,0$
$J_{cx}=J_{Dx}=3,8$
$J_{cD}=12,5$
$J_{cx}=3,8$
$J_{cD}=12,5$
$J_{Dx}=3,8$
$J_{cx}=3,8$
$J_{Dx}=3,8$
E.t.a.l.
1 H_z
20 PPM
10 PPM
5 PPM
100 C.P.S.
50 C.P.S.
SPECTRUM No. 20
DATE.
SOLVENT. $CDCl_3$
CONC.
REF. STD.
SUBMITTED BY
COMPOUND
R.F. FIELD. 3
FIELD SHIFT.
SCALE
SENSITIVITY
FILTER
SWEEP TIME
OPERATOR.
PERKIN - ELMER
PART No. 462-1075

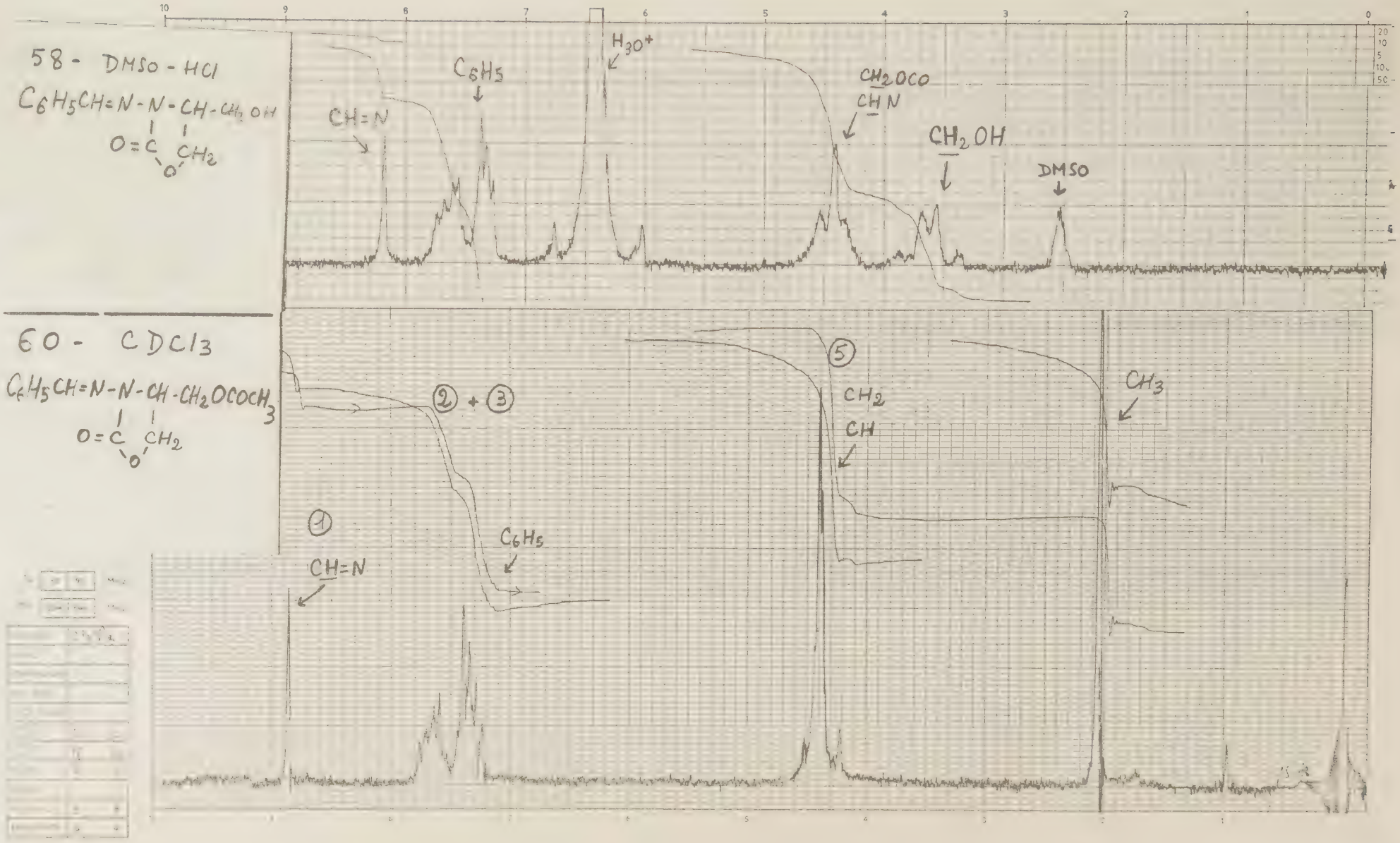

n° 23 CCl4
CCl3COOCH2CH-CH2Cl
OCOCCl3
COOCH2
CH2Cl
COOCH

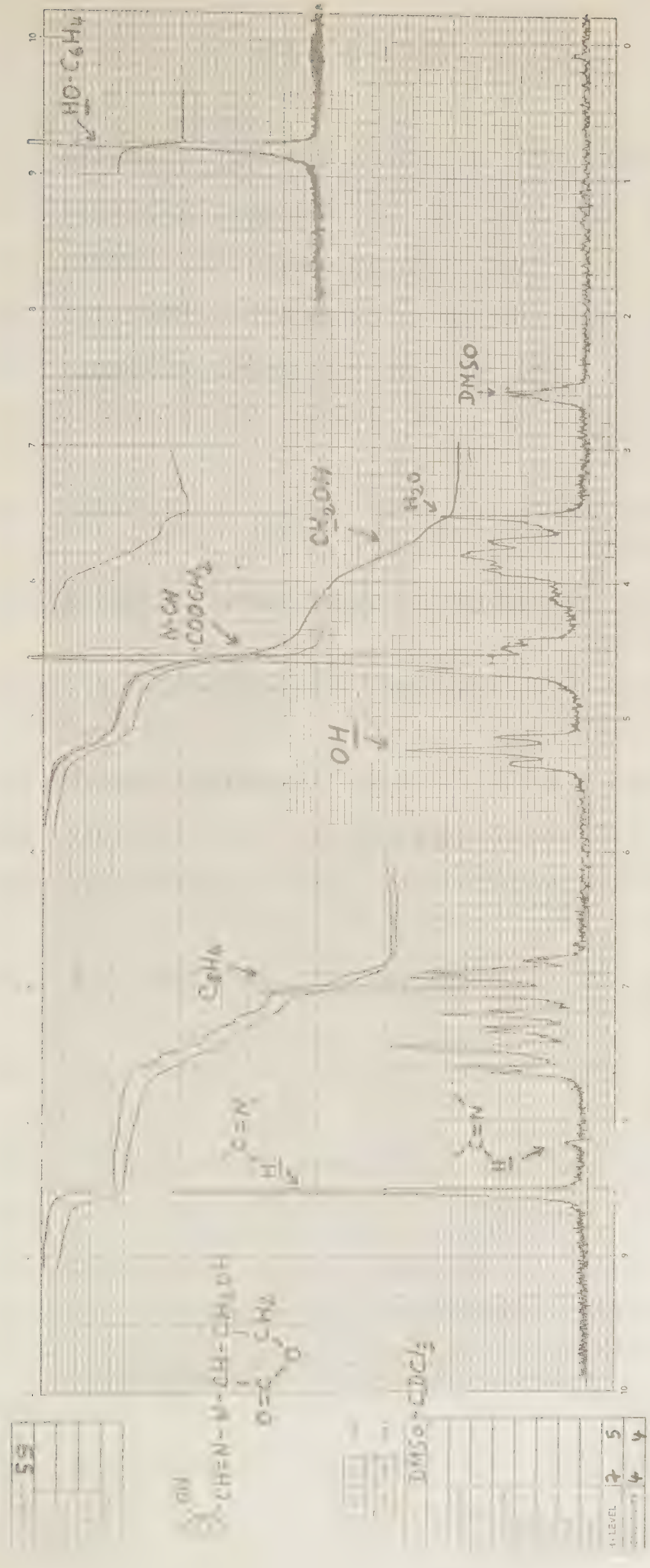

CH2-CH-CH2OH
O O
C
O
DMSO
OH
CH2OH
8 pics
0,2 ppm
DMSO
2,55


24- CCl3COCCl3 + (-CH2OH)2
OH
(-CH2OCOCCl3)2
CH2O
CH2O
C
OH
CCl3
+
CCl3COOCH2 CH2OH
(-CH2OH)2
4,7 ppm
3,65 ppm
4 ppm
24- CH2-CH2
O
+
CCl3COOH
OH
+D2O
impureté
4 ppm


55
OH
CH=N-NHCOOCH2CH(OH)CH2OC6H5
DMSO/CDCl3
HO-C6H4-
NH
Ar
C=N
H
N'
syn
anti
C6H4
OH
CH2
CH
H2O
DMSO
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

12


58 - DMSO - HCl
C6H5CH=N-N-CH-CH2OH
O=C CH2
O
CH=N
C6H5
H3O+
CH2OCO
CH N
CH2OH
DMSO
60 - CDCl3
C6H5CH=N-N-CH-CH2OCOCH3
O=C CH2
O
1
CH=N
2 + 3
C6H5
5
CH2
CH
CH3


HO-C6H4
DMSO
H2O
CH2OH
OH
C6H4
DMSO-CDCl3

B I B L I O G R A P H I E

(I) Synthèses Organiques Coll. I 305 (Masson I935)

(2) M.MILAS,S.SUSSMANN J. Am. Chem. Soc. 59 2345 (I937)

(3) ZINCKE Ann. Chem. 216 293 (I883)

(4) W.L.EVANS,L.H.MORGAN J. Am. Chem. Soc. 35 58 (I9I3)

(5) Synthèses Organiques Coll.II I&2

(7) J.COLONGE,K.MOSTAFAVI Bull. Soc. Chim. France (5) 6 343 (I939)

(6) H.NOUREU et M.DODE Bull. Soc. Chim. France (5) 4 289 (I937)

(8) S.HATTORI Yûki Gôssi Kagaku Kyôshi I9 453 (I96I) (C.A. 55 20 927d)

(9) L.A. YANOVSKAYA,R.N. STEPANOVA,G.A. KOGAN,V.F. KUCHEROV Isv. Akad. Nauk. S. S. S. R. I963 857 (C.A. 59 7 368b)

(I0) Organic Syntheses 32 5 (J. Wiley & Sons,New York I952)

(II) VIGUIER C. R. Acad.Sci.I49 403 (I909)

(I2) Geigy Chemical Corp. brevet américain,I959, 2 895 965 (C.A. 54 P 57Ii)

(I3) A.A. BOTNER-BY, C. NAAR-COLIN J. Am. Chem. Soc. 84 746 (I962)

(I4) R.C. FAHEY,H.J. SCHEIDER J. Am. Chem. Soc. 90 4429 (I968)

(I5) VIGUIER C. R. Acad. Sci. I49 403 (I909)

(I6) " " " " " I50 I43I (I9I0)

(I7) G.B. PAINE J. Org. Chem. 26 250 (I96I)

(I8) L.A. YANOVSKAYA,B.I. KOZYRIN,V.F. KUCHEROV Izvest. Acad. Nauk. S. S. S. R. Otdel.khim.Nauk I966 (9) I669 (C.A. 66 94831j)

(I9) J. DEGRAW J. Chem. Eng. Data 9 (I) 99 (I964)

(20) G.B. PAINE J. Am. Chem. Soc. 8I 4903 (I959)

(2I) G. ALLEN,D-J. BLEANS,P.H. WEBB J. Chem. Soc. I965 8I0

(22) Organic Reactions 7 386 (J. Wiley & Sons,New York I953)

(23) D. SWERN J. Am. Chem. Soc. 70 I235 (I948)

(24) C. FOLTZ,B. WITKOP J. Am. Chem. Soc. 79 I97 (I957)

(25) F.A.L. ANET J. Am. Chem. Soc. 84 747 (I962)

(26) K. MISLOW,M. RABAN Topics in stereochemistry.Interscience I967 vol. I

(27) W.H. CAROTHERS,F.J. VAN NATTA J. Am. Chem. Soc. 52 3I4 (I930)

(28) L.A. POHORYLES,S. SAREL C. R. Acad. Sci. 245 232I (I957)

(29) Jefferson Chemical C° ,brevet américain,I956, 2 773 070 (C.A. 5I P 7408g)

(30) N. RABJOHN,T.R. HOPKINS,R.C. NAGLER J. Am. Chem. Soc. 74 32I6 (I952)

(3I) Monsanto Chemical C° (W.K. JONHSON),brevet américain,I957, 2 779 6I6 (C.A.5I I5 059b)

(32) H.A. PRUSON,T.W. RIENER J. Am. Chem. Soc. 74 2I00 (I952)

(33) Chemisch Fabrik,brevet allemand,I9II, 252 758 (C.A. P 8 1854)

(34) C.F. ALPRESS,W. NAW J. Chem. Soc. I25 2259 (I954)

(35) Jefferson Chemical C°,brevet américain,I959, 2 9I5 529 (C.A. 54 6552c)

(36) J. CUNNIGHAM,R. GIGG J. Chem. Soc. I965 I553

(37) A. CONTARDI,A. ERCOLI Gaz. Chim. Ital. 64 522 (I934)

(38) Jefferson Chemical C°,brevet américain,I959, 2873 282 (C.A. 53 I598i)

(39) G. LESHER,A. SURREY J. Am. Chem. Soc. 77 640 (I955)

(40) M. KULKA J. Am. Chem. Soc. 72 I03I (I950)

(4I) A. SCATTERGOOD,H. HERSHENSON J. Am. Chem. Soc. 72 2808 (I950)

(42) Hooker Electrochemical C°,brevet américain,I953, 2634 290 (C.A. 48 2764d)

(43) H. MEERWEIN,G. HINZ Ann. Chem. 484 I6 (I930)
" ,H. SONKE Chem. Ber. 64 2375 (I93I)

(44) H. HIBBERT,M. GREIG J. Canad. Research 4 26I (I93I)

(45) H. MEERWEIN,H. SONKE J. Pract. Chem. (2) I37 297 (I933)
J.S. ALLEN,H. HIBBERT J. Am. Chem. Soc. 56 I298 (I934)
I. TANASESCU,C. ANGEL Rev. Chim. Acad. rep. pop. roumaine 5 n°I,23 (I960)

(46) R. DELABY,R. DAMIENS,M.L. CAPMAU C. R. Acad. Sci. 246 3353 (I958)

(47) R. DELABY,R. DAMIENS,H. NAJER C. R. Acad. Sci. 234 2374 (I952)

(48) T. CURTIUS,R. HENDENREICH Chem. Ber. 27 57 (I924)

(49) G. DE STEVENS,P.W. STRACHAN,M. DUGHI,A. HALAMANDARIS J. Med. Pharm. 3 3 (I96I)

(50) Norwich Pharmacal C°,brevet anglais,I962, 903 076 (C.A. 58 505d)

(5I) Armour & C°,brevet anglais,I960, 84I 626 (C.A. 55 5427h)

(52) H. NAJER,P. CHABRIER,R. GIUDICELLI Bull. Soc. Chim. France I954 II42

(53) M. BAISER,J.R. CLARK,E. SMITH J. Org. Chem. 22 I706 (I957)

(54) Société anonyme des manufactures des glaces et produits chimiques de St Gobain,brevet français (additon),I955, 62 6I7 (C.A.53 7022e)

(55) O.P. KOREN'KOVA,P.M. PANICH,S.I. SHTUKATOR Zh. Vses. Khim. Obshchestva,im D.I. Mendeleeva II (3) 346 (I966)(C.A.65 I3537f

(56) Jefferson Chem. C°,brevet américain,I953, 2 627 524 (C.A. 48 712g)

(57) J. THIELE,A. LACHMAN Ann.Chem. 288 293 (I895)

(58) O. DIELS,P. FRITZCHE Chem. Ber. 44 3024 (I9II)

(59) N. RABJOHN,H.D. BARNSTOFF J. Am. Chem. Soc. 75 2259 (I953)

(60) M. HAUSER J. Org. Chem.3I (3) 968 (I966)

(6I) G. KARABATSOS,R.A. TALLER,F.M. VANE J. Am. Chem. Soc. 85 2326 (I963)

(62) H.K. HALL,J. R. et R. ZBINDEN J. Am. Chem. Soc. 80 6431 (1958)

(63) G. KARABATSOS,B. SHAPIRO,F. VANE,J. FLEMING,R. RATKA J. Am. Chem. Soc. 85 2785 (1963)

G. KARABATSOS,R. TALLER, J. Am. Chem. Soc. 85 3624 (1963)

§§§§§§§§

-